

На правах рукописи



Иванова Изабелла Карловна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ВЫБОРУ ЭФФЕКТИВНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЕЙ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ**

02.00.13 - Нефтехимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Якутск – 2020

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова» и ФГБУН ФИЦ ЯНЦ СО РАН обособленное подразделение «Институт проблем нефти и газа СО РАН»

Научный консультант: Каширцев Владимир Аркадьевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты: Ганеева Юлия Муратовна - доктор химических наук, главный научный сотрудник, «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (г. Казань).

Белослудов Владимир Романович – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск).

Доломатов Михаил Юрьевич - доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (г. Уфа).

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (г. Москва).

Защита состоится «15» апреля 2020 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 на базе ИХН СО РАН по адресу: 634055, г. Томск, проспект Академический, 4. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХН СО РАН и на сайте http://www.ipc.tsc.ru/dissovet/dissertacii/Иванова/Диссертация_Иванова_ИК.pdf

Автореферат разослан «_____» _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Коваленко Елена Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Проблема образования парафиновых и гидратопарафиновых пробок возникает в процессе эксплуатации нефтегазовых и нефтегазоконденсатных месторождений. Особую актуальность этот вопрос приобретает при разработке месторождений Крайнего Севера, Западной и Восточной Сибири. Низкие пластовые температуры, суровые климатические условия, а также наличие реликтовой зоны вечной мерзлоты благоприятствуют интенсивному отложению парафинов в стволах нефтедобывающих скважин. В свою очередь, осадки парафина на стенках лифтовых труб, создают местные сужения, которые приводят к повышению перепада давления, снижению температуры и интенсификации процесса гидратообразования. Гидратообразование происходит при конденсации паров воды на парафиновых отложениях в виде капли или пленки, и в результате образуются комплексные отложения – гидратопарафины.

Для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) с поверхности нефтепромыслового оборудования применяются как индивидуальные углеводородные растворители, так и композиции на их основе. Данный физико-химический метод на сегодня является наиболее известным и распространенным способом борьбы с АСПО в технологических процессах добычи, транспорта, хранения и переработки нефти. Несмотря на то, что разработке методологических основ направленного подбора растворителей для эффективного удаления АСПО посвящено значительное количество работ, проблема целенаправленного подбора оптимального состава растворителя для конкретных условий эксплуатации скважины или промыслового объекта остается актуальной задачей отраслевой и академической науки. Основная сложность заключается в разработке универсальной методики исследований с обязательным учетом индивидуальных особенностей органических многокомпонентных отложений и непосредственно самого растворителя. Известно, что составы АСПО весьма разнообразны и определяются природой извлекаемых нефтей, термобарическими, геолого-технологическими условиями разработки месторождений и многими другими факторами. В этих условиях применение углеводородных растворителей и их смесей должно непременно предусматривать как термодинамические, так и кинетические аспекты процесса растворения конкретного состава АСПО, что позволит найти связь между параметрами этого процесса и эффективностью растворителей.

Как было отмечено выше, отложения парафина на стенках нефтепромыслового оборудования являются основной причиной возникновения гидратных пробок в скважине. Анализ современной литературы по данной проблеме показал, что, как за рубежом, так и в России, работы в области изучения гидратообразования в нефтяных дисперсных системах

сконцентрированы на теоретических и экспериментальных исследованиях термодинамики и кинетики роста/диссоциации гидратов метана в водонефтяных эмульсиях различного состава, процессы гидратообразования природных газовых смесей в отложениях парафина и воды не достаточно изучены. Поэтому для разработки технологических и технических решений, направленных на борьбу с комплексными пробками необходимы исследования фазовых переходов и кинетики роста гидратов в системах «отложения парафина+вода». Поскольку образование парафиновых и гидратопарафиновых отложений не только осложняет технологии добычи, транспорта, хранения и подготовки нефти, но и может привести к аварийным ситуациям, исследования, представленные в этой работе, имеют научную и практическую значимость.

Цель работы: создание научных основ для совершенствования технологий удаления осложнений, вызванных образованием парафиновых и гидратопарафиновых отложений при разработке нефтяных залежей, расположенных в зоне влияния многолетнемерзлых пород.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать новые способы оценки эффективности растворителей парафиновых отложений на основе обзора и оценки существующих методик;
2. Определить наиболее эффективные растворители для удаления промысловых АСПО при низких температурах;
3. Исследовать влияние химической природы растворителей на процессы кристаллизации и плавления промысловых парафинов в АСПО;
4. Изучить кинетические особенности процессов образования и разложения гидратов природного газа в системах, состоящих из отложений парафина и воды;
5. Определить равновесные условия и выполнить прогноз образования гидратопарафинов на нефтяных месторождениях Непско-Ботубинской антеклизы.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем.

1. Принятая в работе топохимическая модель для изучения макрокинетики растворения АСПО в алифатических, бинарных (алифатико – нафтеновых, алифатико – ароматических) и тройных (алифатико-нафтеново-ароматических) системах в широком интервале температур позволила:
 - определить лимитирующие стадии процессов (n), рассчитать константы скоростей растворения (K), время ($\tau_{1/2}$) за которое половина количества АСПО перейдет в раствор и эффективные энергии активации (E_a) разрушения АСПО;

- установить, что процесс растворения АСПО в алифатических УВ при низких температурах является диффузионно контролируемым ($n < 1$), а при повышении температуры - переходит в кинетическую область ($n > 1$);
 - показать, что растворение АСПО в бинарных и в тройных системах при разных температурах протекает как реакция первого порядка ($n = 1$);
 - обнаружить синергетический эффект воздействия нефтяных и ароматических добавок в алифатический растворитель, который наиболее ярко выражен при низких температурах;
 - выделить наиболее эффективный растворитель АСПО для каждой из УВ систем, который определяется кинетическими характеристиками: порядок реакции растворения должен быть равен единице, а значения энергии активации минимальными.
2. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлены закономерности процессов кристаллизации и плавления, а также степени кристалличности (СК) парафина в алифатических и композиционных УВ растворителях:
- степень кристалличности парафинов зависит от степени алифатичности растворителя и уменьшается в следующей последовательности: алифатический→алифатико-ароматический→ алифатико-нафтяно-ароматический растворитель, а их температуры плавления увеличиваются в ряду: алифатико-ароматический → алифатический → алифатико-нафтяно-ароматический растворитель;
 - по температурным зависимостям количества образовавшейся кристаллической фазы парафина в различных УВ реагентах определен наиболее эффективный из них – бинарная композиция из алифатических и ароматических компонентов.
3. Исследованы процессы образования/разложения гидратов природного газа в системах, состоящих из промышленных парафинистых АСПО и воды методом ДСК и в ячейках высокого давления:
- показано, что уравнение Аврами – Ерофеева – Колмогорова применимо для описания кинетики образования/разложения гидратов в эмульсиях АСПО: определены константы скоростей, порядок реакций и периоды полупревращения процессов кристаллизации гидратсодержащей фазы и разложения гидратов в эмульсиях. Процессы фазовых переходов гидратов в эмульсиях АСПО не зависимо от содержания воды протекают в кинетической области и характеризуются

высокими значениями периода полупревращений. В эмульсиях АСПО константы скоростей кристаллизации гидратсодержащей фазы и константы скоростей плавления гидратов меньше на порядок и в 3 раза, соответственно, по сравнению с этими процессами в объемной воде;

- с увеличением содержания воды в эмульсиях АСПО, степень превращения воды в гидрат уменьшается;

- в эмульсиях АСПО гидратообразование природного газа происходит при низких температурах и высоких давлениях по сравнению с этим процессом в объемной воде.

Практическая значимость.

Данные о влиянии химической природы растворителя на процессы кристаллизации и плавления парафинов в составе АСПО, а также изученные закономерности и особенности кинетики растворения АСПО в различных углеводородных системах являются научной основой для оценки эффективности растворителей, применяющихся для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений.

Экспериментальные результаты определения термобарических условий и кинетики образования/разложения гидратов природного газа, синтезированных в эмульсиях АСПО разной степени обводненности, могут быть использованы для принятия технологических решений при освоении нефтяных месторождений арктической зоны.

Полученные в диссертации результаты были использованы при выполнении хозяйственных проектов с ООО «Иреляхское» на темы: «Определение группового состава асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) нефти Иреляхского месторождения» (2008 г.) и «Разработка композиционного растворителя для эффективного удаления отложений АСПО» (2009 г.), что позволило провести эффективную очистку от АСПО на Иреляхском нефтегазоконденсатном месторождении.

Таким образом, практическая ценность работы связана с ее прикладной направленностью и продиктована потребностями нефтегазовой промышленности.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ оценки эффективности реагентов для растворения АСПО на основе определения кинетических параметров протекающих процессов при различных температурных режимах.

2. Закономерности влияния химической природы соединений, входящих в состав композиционных алифатико-нафтеново-ароматических растворителей на температуры процессов кристаллизации и плавления, а также степень кристалличности промышленных

парафинов. Эффективность растворителей парафиновых отложений определяется на основе оценки изменения температур плавления парафина после обработки реагентами.

3. Особенности кинетики фазовых переходов и равновесных условий образования гидратов природного газа в эмульсиях АСПО парафинистого типа.

4. Линейная зависимость между количеством образующегося гидрата и величиной площади удельной поверхности дисперсной фазы в эмульсиях АСПО различной степени обводненности.

Личный вклад соискателя. Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоит в выборе и обосновании научной тематики исследований, подборе и анализе литературных данных, разработке методов и их реализации, обработке и интерпретации полученных результатов исследований.

Реализация работы. Работа выполнялась в Институте естественных наук ФГАОУ ВО «Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова» и в лаборатории техногенных газовых гидратов Института проблем нефти и газа СО РАН в рамках программ: 1) Базовая часть государственного задания Минобрнауки РФ проект 10.7697.2017/ВУ «Организация проведения научных исследований»; 2) Базовая часть государственного задания Минобрнауки РФ проект FSRG-2017-0017 «Развитие теории и методологии пространственной организации социально-экономических систем северного региона»; 3) Проект НИР ИПНГ СО РАН 7.6.2.4.: Геология и ресурсы углеводородов верхнего протерозоя и фанерозоя востока Сибирской платформы, концепция формирования нового нефтегазодобывающего центра в республике Саха (Якутия) (2007-2009гг.); 4) Интеграционный проект СО РАН №19 «Газовые гидраты в нефтяной промышленности» (2012–2014 гг.); 5) Программа фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2014 – 2016 годы: VIII.73.4.4. Геологические и термодинамические условия формирования и сохранения скоплений гидратов природных газов в земной коре, физико-химические основы методов их разработки; 6) Программа фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы: IX.131. Геология месторождений углеводородного сырья, фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа, научные основы формирования сырьевой базы традиционных и нетрадиционных источников углеводородного сырья. IX.131.4. «Научные основы формирования сырьевой базы традиционных и нетрадиционных источников углеводородного сырья в Сибири в XXI веке» (№ гос.рег. 01201356857); 7) Комплексные научные исследования в Республике Саха (Якутия), направленные на развитие производительных сил и социальной сферы на

2016-2020 годы направление 3 «Обеспечение промышленного и энергетического развития».

Апробация. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на XII Международном симпозиуме студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2008); X International conference Technomat&Infotely (Bulgaria, 2008); Всероссийской школе для молодежи «Актуальные проблемы современной физической химии» (Москва, 2009); IX Международном симпозиуме по развитию холодных регионов «ISCORD – 2010» (Якутск, 2010); 30-ой Юбилейной международной научно-практической конференции и блиц-выставке «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 2010); Всероссийской молодежной конференции «Перспективы развития нефтегазового комплекса Республики Саха (Якутия), посвященной 100-летию известного геолога-нефтяника А.К. Боброва (Якутск, 2010); Всероссийской конференции с международным участием «Фундаментальные проблемы разработки месторождений нефти и газа» (Москва, 2011); Всероссийской научно-практической конференции «Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России» (Якутск, 2012, 2016, 2017, 2018); Всероссийской конференции молодых ученых «Проблемы и перспективы управления энергетическими комплексами и сложными техническими системами в арктических регионах», посвященная 380-летию вхождению Якутии в состав России и 80-летию образования государственности Республики Саха (Якутия) (Якутск, 2012); Всероссийской молодежной конференции «Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки нефти и газа в северных регионах» (Якутск, 2013); Всероссийской научно-практической конференции «Химия: образование, наука и технология» (Якутск, 2013); 5-ом Международном топливно-энергетическом форуме Энеркон-2014 «От современных нефтегазовых технологий к стабильному отраслевому развитию» (Москва, 2014); Всероссийской конференции "Полярная механика" (Санкт-Петербург, 2014, Новосибирск, 2018); International conference «Molecular complexity in modern chemistry MCMC-2014» (Moscow, 2014); IV Международном форуме: «Арктика: настоящее и будущее» (Санкт-Петербург, 2014); VII Сибирской научно-практической конференции молодых ученых по наукам о Земле (с участием иностранных специалистов) (Новосибирск, 2014); Шестой нефтегазовой конференции «Экобезопасность – 2015» (Москва, 2015); Международной конференции «Арктика, Субарктика: мозаичность, контрастность, вариативность криосферы» (Тюмень, 2015); Международной конференции «Трудноизвлекаемые запасы и нетрадиционные источники углеводородного сырья. Проблемы, перспективы, прогнозы» (Санкт-Петербург, 2015); I Российской научно-практической конференции «Природопользование в Арктике: современное состояние и

перспективы развития» (Якутск, 2015); International Conference on Functional Materials for Frontier Energy Issues (Novosibirsk, 2015); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2017» (Уфа, 2017); 1-st Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 6-th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference (Budapest, 2017); Всероссийской научной конференции, посвящённой 30-летию ИПНГ РАН «Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности» (Москва, 2017); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 80-летию доктора технических наук, профессора, действительного члена Академии горных наук РФ Чемезова Егора Николаевича (Якутск, 2018); Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2018); II Всероссийской конференции «Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки органического сырья в условиях холодного климата» (Якутск, 2019); Международной конференции «Целостность и ресурс в экстремальных условиях, ЦРЭУ - 2019», посвященная 70-летию Якутского Научного Центра СО РАН (Якутск, 2019).

Публикации. Основные положения и результаты исследований отражены в 90 научных работах, в том числе 19 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК, из них 2 в зарубежных журналах, получено 2 патента РФ.

Достоверность результатов работы обеспечивается применением современных физико-химических методов исследований, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах ошибки эксперимента, согласованием с литературными данными.

Обоснованность выводов диссертационной работы подтверждена отсутствием противоречий и подтверждением предположений прикладными и фундаментальными исследованиями парафиновых систем, и изучением гидратообразования в нефтяных дисперсных системах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка использованных источников из 426 наименований. Полный объем диссертации составляет 266 страниц, включая 74 рисунка, 29 таблиц и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость диссертационных исследований и перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе сделан литературный обзор, касающийся основных аспектов проблемы АСПО в нефтепромысловом оборудовании при добыче нефтей, а также факторов, способствующих образованию отложений. Рассмотрены основные методы борьбы с АСПО, где отмечено, что из всех существующих методов, наиболее эффективным и перспективным является применение различных растворителей для удаления отложений. Проведен критический анализ существующих лабораторных методик оценки эффективности растворителей АСПО. Основными недостатками этих методик являются: 1) формирование образца АСПО «лепкой» вручную, в результате чего происходит уплотнение структуры АСПО, 2) нагревание или расплавление исходного АСПО перед формированием или нанесением образца. Перечисленные недостатки приводят к изменению структуры отложений, их переуплотнению и, как следствие, изменению растворимости, что искажает полученные результаты. В связи с этим, сделано заключение о необходимости разработки нового подхода к выполнению измерений и создания новых методик определения эффективности растворителей АСПО. Проанализированы современные литературные данные, посвященные проблеме образования совместных отложений парафина и гидратов в нефтяных скважинах Непско-Ботубинской антеклизы. Комплексные пробки снижают эффективность использования фонда скважин, расположенных в зоне многолетнемерзлых пород нефтегазовых регионов Крайнего Севера, Западной и Восточной Сибири. Поэтому для решения проблем, связанных с гидратообразованием, необходимо уделить особое внимание исследованию фазовых переходов и кинетике процессов образования и разложения гидратов в эмульсиях АСПО, поскольку знание этих деталей будет являться ключевым фактором при создании новых технологий борьбы с комплексными отложениями.

Таким образом, на основе анализа литературных данных определены основные направления настоящего исследования.

Во второй главе представлены объекты и методы исследования, использованные в диссертации. Объектами исследования являлись: нефтяные парафины марки В2 – выбранный парафин не содержит воды и механических примесей, которые могут исказить экспериментальные результаты; промысловые АСПО, которые были отобраны с поверхности насосно-компрессорных труб (НКТ) на Иреляхском нефтегазоконденсатном месторождении (НГКМ) Республики Саха (Якутия), и гидраты природного газа, синтезированные в эмульсиях АСПО. Нефти Иреляхского месторождения характеризуются плотностью 822,2-865,7 кг/м³ и вязкостью 22,95-26,99 мм²/с при 20°С. Содержание серы составляет 0,22-0,46%. На долю фракций, выкипающих до 200°С, приходится 11-35%, до 300°С выкипает 31-50%. Групповой состав нефтей и АСПО

представлен в таблице 1. Видно, что по сравнению с нефтями, в АСПО содержание твердых парафинов и асфальтенов больше на порядок. Поскольку соотношение содержаний смол (С) и асфальтенов (А) к парафинам (П) в составе АСПО больше 1, исследуемое АСПО относится к парафиновому типу.

Методом хромато-масс-спектрометрии был исследован индивидуальный УВ состав масляной фракции, выделенной из АСПО (рисунок 1). Исследования были проведены на системе, включающей газовый хроматограф Agilent 6890, имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N.

Таблица 1 – Групповой состав нефтей и АСПО Иреляхского месторождения, % мас.

Объект	Масла	Парафины (П)	Асфальтены (А)	Смолы (С)	Механические примеси	П/(С+А)
Нефть	82,9	2,2	0,4	14,5	нет	0,1
АСПО	59,6	20,0	4,1	12,6	3,7	1,2



Рисунок 1 - Молекулярно – массовое распределение *n* – алканов в нефтях и АСПО Иреляхского месторождения

На рисунке 1 для сравнения приведены данные по распределению и содержанию *n*-алканов в иреляхской нефти. В составе масел АСПО идентифицированы *n*-алканы гомологического ряда C₁₅ – C₃₄. В нефтях этот диапазон составляет C₁₁ – C₃₁. Видно, что молекулярно – массовое распределение (ММР) *n*-алканов в АСПО обладает мономодальным характером с максимумом на *n* – C₂₇ против *n* – C₁₇ в нефтях. По сравнению с нефтями, состав АСПО формируется из более высокомолекулярных *n*-алканов.

Эффективность растворов для удаления АСПО определяли при 10°C в статических условиях по методике НИИ Нефтепромхим. Исследуемые растворы были приготовлены на основе базового растворителя – гексана с добавлением присадок различного функционального назначения: НПАВ – Неонола – АФ-9 (оксиэтилированного

алкилфенола); концентратов ароматических УВ - полиалкилбензольной смолы (ПАБС); жидких продуктов пиролиза (ЖПП); этилбензольной фракции (ЭБФ), бутилбензольной фракции (ББФ) при их массовом содержании в базовом растворителе от 0,5 до 3 %. Оценивались диспергирующая, растворяющая и моющая способности использованных растворов.

Исследование кинетики растворения нефтяных парафинов и промышленных АСПО в УВ системах, представляющих собой композиции на основе гексана: гексан-бензольная (ГБС), гексан-циклогексановая (ГЦГС), гексан-циклогексан-бензольная смеси (ГЦГБС), и в газовом конденсате (ГК), который в настоящий момент используется на Иреляхском НГКМ для удаления АСПО, проводилось гравиметрически на торсионных весах ВТ -500 при температурах 10, 25, 40 и 60°C в статических условиях.

Процессы кристаллизации и плавления парафинов в 10 % мас. растворах нефтяных парафинов и АСПО в композиционных растворителях на основе *n* - ундекана (*n*-C₁₁) и ГК, изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 HP Phoenix фирмы Netzsch (Германия).

Для исследования морфологии кристаллов парафина, полученных при их изотермической кристаллизации из 10% мас. растворов, и определения размеров частиц использовали сканирующий электронный микроскоп JCM – 7800F фирмы Jeol (Япония).

Образцы эмульсий АСПО были получены путем механического смешивания АСПО с дистиллированной водой в массовом соотношении H₂O/АСПО 20/80, 40/60, 60/40 и 80/20 без добавления синтетических ПАВ. При смешении воды и АСПО с соотношением компонентов 80/20, было обнаружено предельное насыщение АСПО водой и фактическое соотношение компонентов в этом образце составило 40/60. Поэтому этот образец из объектов исследования был исключен. В качестве модели газа-гидратообразователя использовался природный газ Средневилюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) Республики Саха (Якутия). Его компонентный состав определен методом газо-адсорбционной хроматографии на газовом хроматографе GC-2010 Plus ATF фирмы Shimadzu (Япония) и приведен в таблице 2. Выбор этого газа в качестве модели обусловлен тем, что его состав близок к составу пластовых газов Иреляхского НГКМ.

Таблица 2 - Компонентный состав природного газа Средневилюйского ГКМ

Компонент	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂
Содержание, об. %	92,70	5,24	1,21	0,10	0,12	0,58	0,05

Синтез и разложение гидратов в исследуемых системах осуществлялись в калориметрической ячейке ДСК и в ячейках высокого давления с рабочим объемом 1,113

л, по методике, разработанной в лаборатории техногенных газовых гидратов ИПНГ СО РАН. Определение термодинамических характеристик фазовых переходов гидратов проводились с использованием дифференциально-сканирующего калориметра высокого давления DSC 204 HP Phoenix.

Размер капель диспергированной воды в системах $H_2O/АСПО$ до и после гидратообразования определяли фотографированием под микроскопом «Olympus BX 41» и измерением размера капель на фотографиях.

В третьей главе освещены полученные экспериментальные результаты по исследованию эффективности растворителей по методике НИИ Нефтепромхим и изучению макрокинетики растворения модельных нефтяных парафинов и промышленных АСПО.

Оценка эффективности растворителей по методике НИИ Нефтепромхим. Определялась диспергирующая, растворяющая и моющая способность базового растворителя - гексана и углеводородных растворов, состоящих из гексана и присадки.

Как показывают результаты исследований, приведенные на рисунке 2, увеличение концентрации индивидуальных присадок с 0,5 до 3 % приводит к ухудшению их действия.

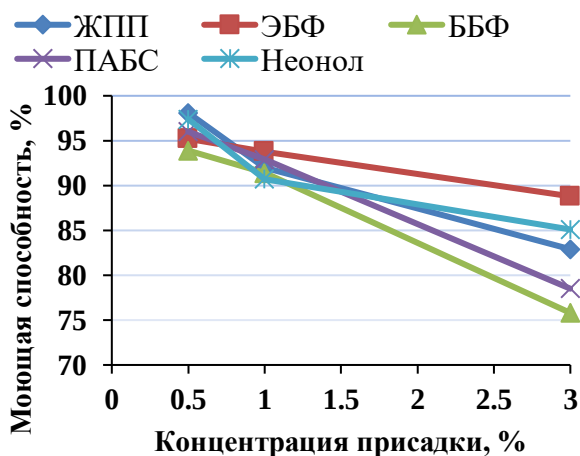


Рисунок 2 - Экспериментальные данные оценки моющей способности растворов гексана с индивидуальными присадками

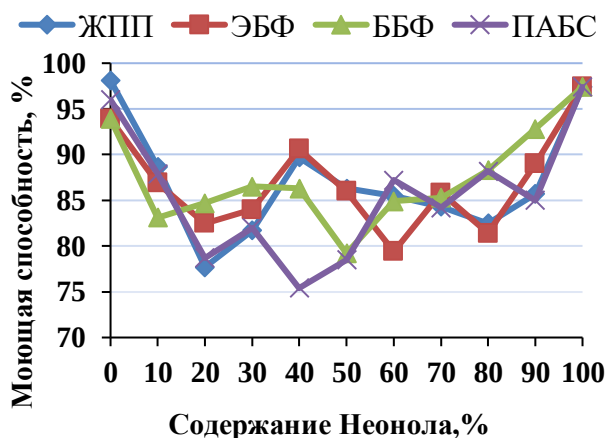


Рисунок 3 - Экспериментальные данные оценки моющей способности растворов гексана с 0,5 % мас. композиционных присадок с Неонолом

Вероятно, при концентрации присадок более 1,0 % мас. происходит их адсорбция на поверхности АСПО, а образующийся полимолекулярный слой в условиях статического режима препятствует проникновению к поверхности АСПО молекул растворителя. Об этом свидетельствует общая тенденция ухудшения их моющей способности, независимо от характера используемых присадок. Определение эффективности композиций присадок (рисунок 3), показало отсутствие положительного синергетического эффекта их действия. Наилучший результат по разрушению АСПО достигается при использовании раствора

гексана с индивидуальным содержанием ЖПП концентрацией 0,5% мас. Поэтому в дальнейшем НПАВ не использовался, а для исследования процесса растворения АСПО были приготовлены растворители, представляющие собой композиции алкановых, нафтенных и ароматических УВ.

Изучение кинетики растворения нефтяных парафинов и АСПО. Процесс растворения был рассмотрен из предположения, что при погружении парафина/АСПО в углеводородный растворитель вероятность проникновения молекул растворителя вглубь парафина/АСПО мала. Поэтому, процесс растворения парафина/АСПО, как вида гетерогенных реакций, происходит, главным образом, на границе раздела фаз парафин/АСПО – растворитель и состоит из нескольких последовательных стадий: 1) перенос растворителя к поверхности растворяющегося вещества (парафин/АСПО), на которой происходит реакция; 2) собственно физико-химическая реакция (в данном случае сольватация) и 3) отвод продуктов реакции от реакционной поверхности в раствор.

Таким образом, скорость растворения парафина/АСПО формируется как следствие соотношения скоростей данных стадий и лимитируется скоростью наиболее медленно протекающей из них. Растворение лимитируется в кинетической области, если медленной стадией является химическое взаимодействие, или в диффузионной области, если медленной стадией является подвод реагентов к поверхности или отвод продуктов реакции от поверхности. Если скорости отдельных стадий сравнимы между собой, то процесс протекает в переходной области, и наблюдаемая скорость процесса определяется как скоростью диффузии, так и скоростью химической реакции на поверхности растворяющегося вещества.

На рисунке 4 в координатах степень растворения (α) – время (τ) представлены полученные кинетические кривые растворения нефтяных парафинов в гексане, гексан-бензольной (ГБС) и гексан-циклогексан-бензольной смесях (ГБЦГС) при 10 (А) и 25°C (В). Форма полученных кривых показывает, что процесс растворения парафинов в исследуемых системах можно формально отнести к классу реакций с максимальной начальной скоростью, т.е. независимо от того, гетерогенна или гомогенна рассматриваемая система, процесс растворения начинается сразу на всей реакционной поверхности или во всем объеме жидкой фазы.

Для описания кинетики растворения парафинов было использовано уравнение Аврами-Ерофеева-Колмогорова. Определенные по этому уравнению кинетические параметры процесса растворения парафинов в исследуемых растворителях, а также в газовом конденсате (ГК) и гексан-циклогексановой смеси (ГЦГС) при температурах 10, 25, 40, 60°C, величины достоверности аппроксимации (r^2) логарифмических анаморфоз

кинетических кривых растворения (рисунок 5), значения $\tau_{1/2}$ (время, за которое в раствор перейдет половина количества парафина в растворителях, при условии, что растворение парафина в этих УВ протекает, как реакция первого порядка) и значения эффективной энергии активации разрушения парафинов в этих системах приведены в таблице 3.

Данные, представленные на рисунке 5, и полученные значения величин r^2 , демонстрируют справедливость решения о выборе уравнения, т.к. экспериментальные кривые спрямляются в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg t$ в широком диапазоне времени.

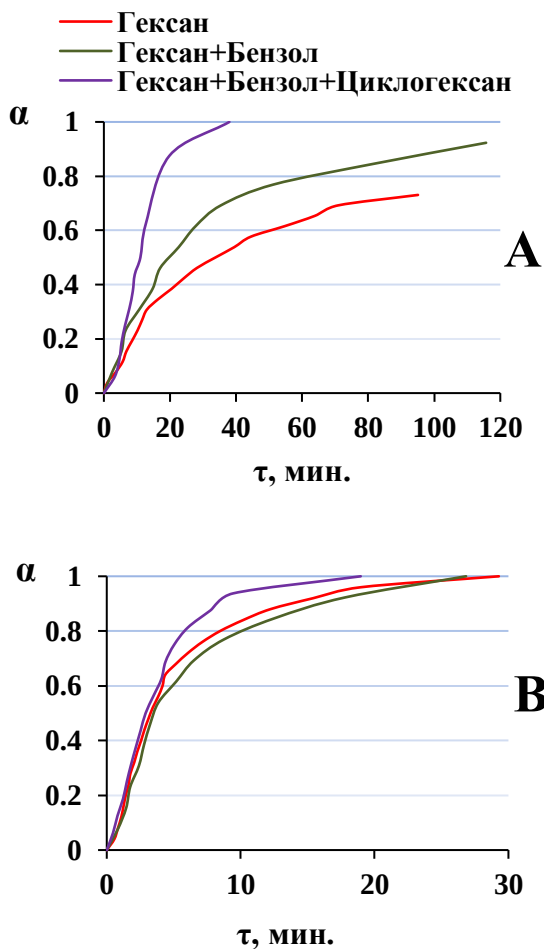


Рисунок 4 - Кинетические кривые растворения парафинов в гексане, гексан-бензольной (ГБС) и гексан-циклогексан-бензольной смесях (ГБЦГС) при 10 (А) и 25°С (В)

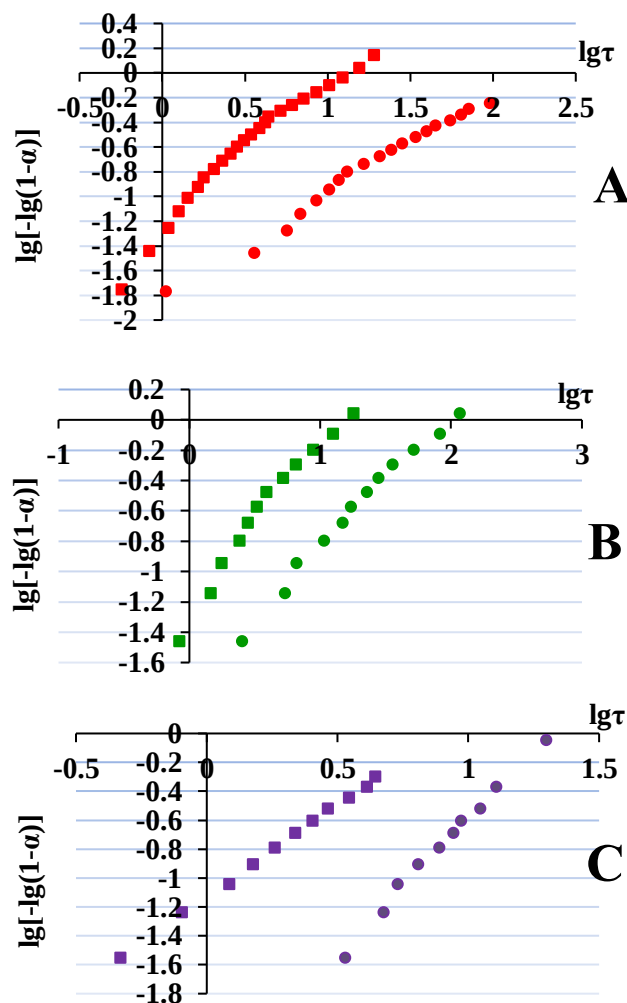


Рисунок 5 - Логарифмические анаморфозы кинетических кривых растворения парафинов в гексане (А), ГБС (В) и ГБЦГС (С) при 10(●) и 25°С(■)

Параметр n , определен как тангенс угла наклона линий тренда, позволяет установить лимитирующую стадию процесса растворения парафинов. Полученные значения n (таблица 3) свидетельствуют о том, что растворение парафинов в ГК и гексане при 10°С меньше единицы ($n=0,8$), т.е. процесс контролируется диффузией; но при нагреве до 25°С растворение парафинов протекает как реакция первого порядка. Следовательно, при

повышении температуры диффузионные процессы интенсифицируются, и скорость физико-химического взаимодействия парафина с растворителем становится соизмеримой со скоростью их диффузии. Во всех остальных растворителях процесс растворения парафинов при этих температурах протекает как реакция первого порядка. С ростом температуры значения $\tau_{1/2}$ уменьшаются.

Таблица 3 - Кинетические параметры растворения нефтяных парафинов в различных углеводородах в интервале температур от 10 до 60°C

Модель		n	r ²	K, мин ⁻¹	$\tau_{1/2}$, мин	Ea, кДж/моль
Образец	t°C					
Парафины+Газовый конденсат (ГК)	10	0,89±0,03	0,9775	1,84*10 ⁻²	-	106,9
	25	1,44±0,05	0,9735	1,81*10 ⁻¹	3,85	
	40	0,93±0,03	0,9075	2,2*10 ⁻¹	3,15	
Парафины+Гексан	10	0,83±0,04	0,9841	1,53*10 ⁻²	-	125,2
	25	1,17±0,07	0,9582	2,23*10 ⁻¹	3,11	
	40	1,12±0,09	0,9753	6,27*10 ⁻¹	1,11	
	60	1,58±0,06	0,9721	1,72	0,40	
Парафины+Гексан+ Циклогексан (1:1) (ГЦГС)	10	0,93±0,10	0,9889	1,56*10 ⁻²	44,43	121,7
	25	1,33±0,04	0,9610	2,11*10 ⁻¹	3,28	
	40	1,34±0,04	0,9544	9,32*10 ⁻¹	0,74	
	60	1,78±0,15	0,9893	2,89	0,24	
Парафины+Гексан+ Бензол (1:1) (ГБС)	10	0,90±0,12	0,9838	2,62*10 ⁻²	26,46	90,3
	25	1,11±0,09	0,9661	1,81*10 ⁻¹	3,83	
	40	1,45±0,07	0,9908	6,32*10 ⁻¹	1,10	
	60	2,11±0,03	1,0000	3,52	-	
Парафины+ Гексан+ Циклогексан+Бензол (1:1:1) (ГЦГБС)	10	1,92±0,15	0,9923	1,47*10 ⁻¹	4,72	34,6
	25	1,25±0,05	0,9986	3,08*10 ⁻¹	2,25	
	40	1,86±0,08	0,9785	1,32	0,53	

Видно, что во всех системах, кроме ГЦГБС, при повышении температуры от 10 до 25°C константа скорости растворения увеличивается на порядок. Энергия активации растворения парафина в гексане составляет 125,2 кДж/моль и достигает минимума 34,6 кДж/моль в ГЦГБС, т.е. добавление к гексану как по отдельности, так и вместе циклогексана и бензола приводит к уменьшению энергии активации, что говорит о легкости разрушения парафина в бинарных и тройной композиционных системах. Меньшее значение энергии активации растворения парафина в ГК, по сравнению с гексаном можно объяснить тем, что ГК наряду с алканами содержит в своем составе нафтеновые и ароматические УВ, которые способствуют процессу растворения парафина. Анализ полученных кинетических параметров показал, что если процесс растворения парафина в реагенте имеет следующие кинетические характеристики: порядок реакции растворения равен единице; невысокие значения $\tau_{1/2}$ и энергии активации, то такой реагент будет эффективным для удаления парафина.

Следующим этапом стало изучение кинетики растворения парафинистого АСПО в исследуемых растворителях. В экспериментах использовались образцы АСПО с ненарушенной в результате плавления или уплотнения структурой. На рисунке 6 и в таблице 4 представлены экспериментальные данные растворения АСПО в изучаемых системах.

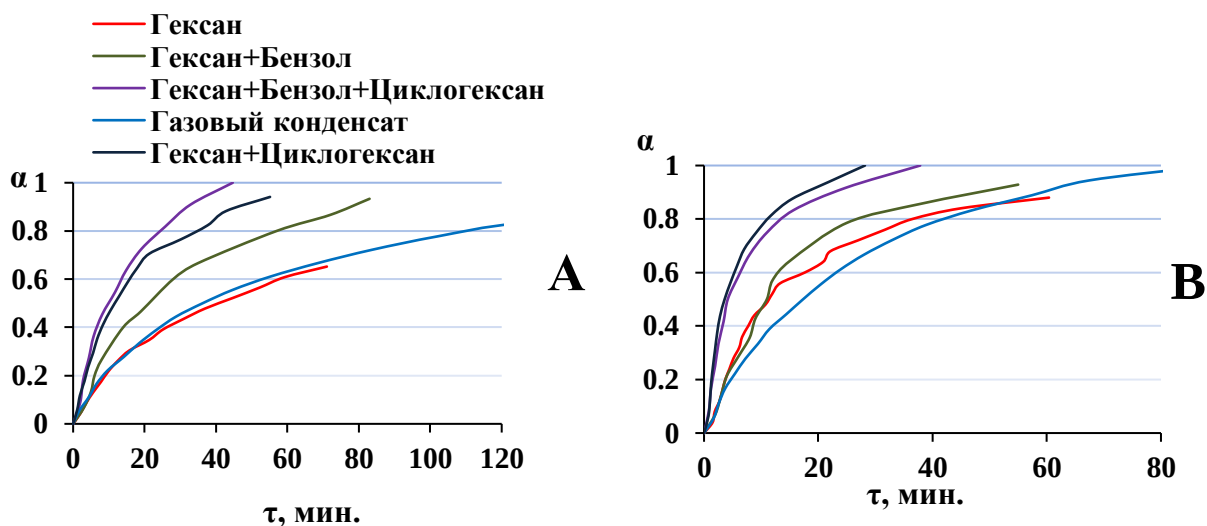


Рисунок 6 - Кинетические кривые растворения АСПО в различных УВ растворителях при 10 (А) и 25°C (В)

Таблица 4 - Кинетические параметры растворения АСПО в различных углеводородах в интервале температур от 10 до 60°C

Модель		n	r ²	K, мин ⁻¹	$\tau_{1/2}$, мин	Ea, кДж/моль
Образец	t°C					
АСПО+Газовый конденсат (ГК)	10	0,79±0,08	0,9981	1,30*10 ⁻²	-	51,7
	25	0,92±0,10	0,9991	3,93*10 ⁻²	17,64	
	40	0,91±0,15	0,9933	5,62*10 ⁻²	12,33	
АСПО+Гексан	10	0,84±0,04	0,9883	1,43*10 ⁻²	-	57,5
	25	0,97±0,03	0,9522	4,89*10 ⁻²	14,17	
	40	1,40±0,03	0,9763	1,81*10 ⁻¹	3,83	
	60	1,74±0,11	0,9885	2,97*10 ⁻¹	2,33	
АСПО+Гексан+Циклогексан (1:1) (ГЦГС)	10	0,94±0,03	0,9933	5,23*10 ⁻²	13,25	52,0
	25	1,01±0,06	0,9496	1,59*10 ⁻¹	4,36	
	40	1,07±0,05	0,9808	2,34*10 ⁻¹	2,99	
	60	1,13±0,16	0,9895	3,81*10 ⁻¹	1,66	
АСПО+Гексан+Бензол (1:1) (ГБС)	10	1,00±0,07	0,9818	3,10*10 ⁻²	22,36	31,6
	25	1,05±0,13	0,9753	6,10*10 ⁻²	11,36	
	40	1,04±0,11	0,9826	1,53*10 ⁻¹	4,53	
	60	1,13±0,16	0,9935	3,47*10 ⁻¹	2,00	
АСПО+ Гексан+ Циклогексан+Бензол (1:1:1) (ГЦГБС)	10	1,05±0,03	0,9962	7,28*10 ⁻²	9,52	24,5
	25	0,94±0,06	0,9906	1,23*10 ⁻¹	5,64	
	40	1,29±0,11	0,9932	3,58*10 ⁻¹	1,94	
	60	1,08±0,12	0,9877	1,18	0,59	

Форма кинетических кривых свидетельствует о максимальной начальной скорости растворения АСПО, так же как и в случае с парафинами. Видно (таблица 4), что процесс разрушения АСПО в бинарных системах: ГЦГС и ГБС, а также в тройной ГЦГБС при разных температурах протекает как реакция первого порядка ($n=1$), т.е. скорость растворения АСПО в этих системах не ограничивается ни скоростью физико-химического взаимодействия на поверхности раздела фаз, ни диффузией. В ГК и гексане при 10°C этот процесс является диффузионно контролируемым ($n<1$), но при их нагреве до 25°C и выше, процесс переходит из диффузионного режима в кинетический ($n\geq 1$). Установлено, что при добавлении к гексану по отдельности циклогексана и бензола увеличивается константа скорости растворения, что можно объяснить увеличением растворяющей способности бинарных композитов по отношению к асфальтосмолистым веществам (АСВ). Также как и парафины (таблица 3) АСПО легче растворяются в ГК, об этом свидетельствует меньшее значение эффективной энергии активации разрушения АСПО в ГК ($E_a=51,7$ кДж/моль), по сравнению с этим процессом в гексане ($E_a=57,5$ кДж/моль). Обнаружен положительный синергетический эффект действия тройного растворителя на АСПО – $\tau_{1/2}$ имеет невысокие значения, константы скоростей на порядок больше по сравнению с бинарными системами и процесс характеризуется более низким значением энергии активации. Исследования кинетики разрушения парафинов и АСПО при более высоких температурах позволили установить зависимость логарифма константы скорости растворения от величины обратной температуры (рисунок 7).

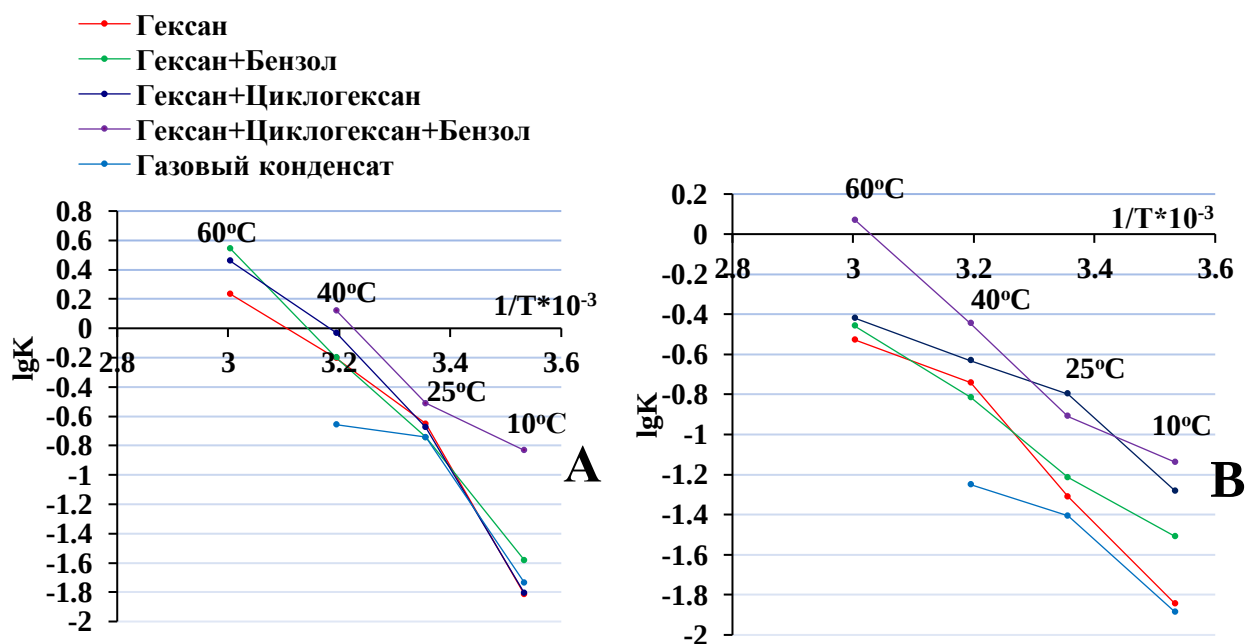


Рисунок 7 - Зависимость констант скорости растворения парафинов (А) и АСПО (В) в различных реагентах от величины обратной температуры

Видно, что для всех моделей кроме Парафин/АСПО+Гексан+Бензол опытные данные на графике в координатах $\lg K - 1/T$ располагаются на линиях с изломом, что указывает на отклонение от температурной зависимости констант скорости растворения в этих системах от уравнения Аррениуса. Возможно, это связано с тем, что измеряемая константа скорости относится более чем к одной стадии реакции. Установлено, что синергизм ароматических и нафтеновых добавок в алифатическом растворителе зависит от температуры. В таблице 5 приведены значения соотношений констант скоростей растворения парафинов и АСПО в различных реагентах относительно этого процесса в гексане при разных температурах.

Таблица 5 - Значения соотношений констант скоростей растворения АСПО и парафинов в различных УВ относительно гексана

t, °C	Модели					
	Гексан+Циклогексан (1:1)		Гексан+Бензол (1:1)		Гексан+Циклогексан+Бензол (1:1:1)	
	АСПО	Парафины	АСПО	Парафины	АСПО	Парафины
10	3,7	1,0	2,2	1,7	5,1	9,6
25	3,3	1,0	1,2	0,8	2,5	1,4
40	1,3	1,5	0,9	1,0	2,0	2,1
60	1,3	1,7	1,2	2,0	4,0	-

Видно, что при 10°C скорость растворения АСПО в тройной системе по сравнению с гексаном увеличивается в 5 раз, а у парафинов этот показатель возрастает до 10 раз. Кроме этого, эффективность тройного компаунда выше, по сравнению с бинарными, при 40 и 60°C. Следовательно, можно предположить, что наиболее эффективными растворителями для удаления парафинистого АСПО будут алифатико-нафтеново-ароматические растворители. Однако, окончательному выбору эффективного композиционного растворителя для удаления парафиновых отложений в нефтяных скважинах, расположенных в зоне влияния многолетней мерзлоты, должны предшествовать предварительные лабораторные испытания потенциальных реагентов на определение температур начала кристаллизации/плавления парафинов в этих растворителях, что требует проведения исследований по изучению влияния химической природы компонентов, входящих в состав композита, на парафиновые системы.

Таким образом, исследована и описана макрокинетика растворения нефтяных парафинов и АСПО в различных УВ системах при разных температурах: определены кинетические параметры их растворения, установлены лимитирующие стадии этих процессов, выявлен положительный синергетический эффект нафтеновых и ароматических компонентов в алифатическом растворителе как при растворении

парафинов так и АСПО парафинистого типа. На основе оценки влияния факторов, определяющих направление и скорость процессов, происходящих на границе раздела твердой и жидкой фаз, разработан способ оценки растворителей АСПО, который учитывает кинетические аспекты их растворения и температурный режим взаимодействия с растворителями (Патент РФ № 2520954).

В четвертой главе рассмотрены экспериментальные результаты ДСК - исследований процессов кристаллизации и плавления нефтяных и промышленных парафинов в составе АСПО в различных УВ системах.

Исследование процессов кристаллизации и плавления нефтяных парафинов методом ДСК. На рисунке 8 приведены кривые ДСК, полученные при нагревании и охлаждении 10 % мас. растворов нефтяного парафина в различных УВ растворителях, на которых видны эндо- и экзотермические пики кристаллизации и плавления, соответственно.

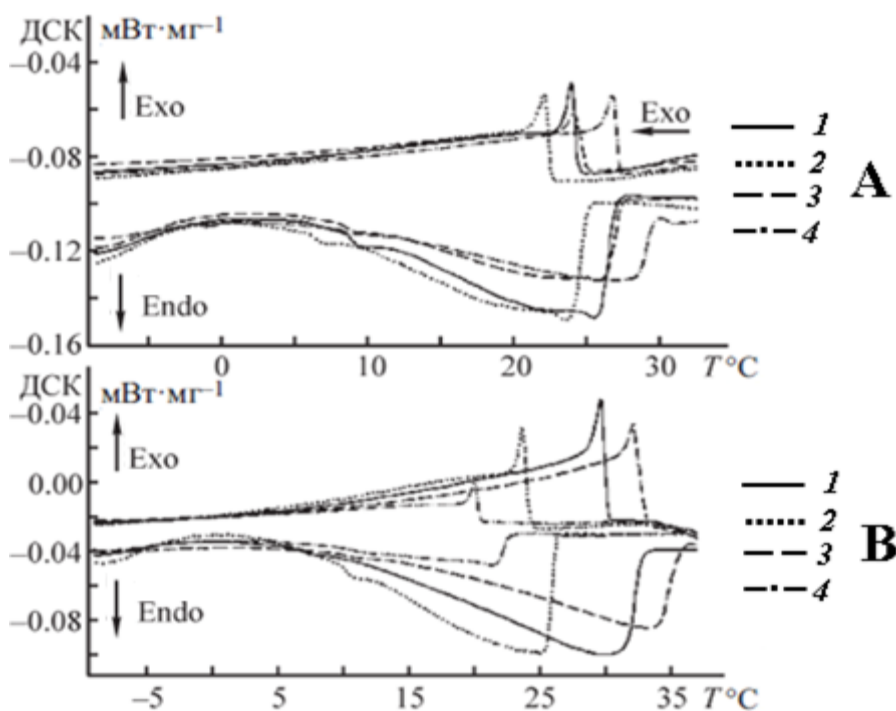


Рисунок 8 - Термограммы процессов кристаллизации и плавления нефтяного парафина в его 10% растворах в *n*-ундекане (А), в газовом конденсате (ГК) (В) и в композициях на их основе: 1- Парафин + *n*-C₁₁/ГК, 2-Парафин + *n*-C₁₁/ГК + *n*-ксилол, 3- Парафин + *n*-C₁₁/ГК + циклогексан, 4- Парафин + *n*-C₁₁/ГК + *n*-ксилол + циклогексан.

Сегменты охлаждения обозначены Exo., сегменты нагревания – Endo.

Видно, что переход из кристаллического состояния в расплав происходит в два этапа. Такая картина соответствует результатам опубликованных работ, согласно которым минорный пик при нагревании связан с фазовым переходом в твердом состоянии, за которым следует плавление образца. В таблице 6 отражены результаты обработки полученных термограмм. Поскольку при кристаллизации из многокомпонентных систем

образуются кристаллы, содержащие значительное количество аморфных зон, для количественной оценки кристаллических областей в осадке парафина был использован показатель «степень кристалличности» (СК), который широко применяется при характеристике полимеров. Видно, что в индивидуальном n -C₁₁ температура начала кристаллизации нефтяного парафина составляет 24,3°C, а добавление n -ксилола приводит к снижению температуры до 22,5°C. Кроме этого, как показали расчеты, наибольшая доля кристаллической фазы - 7,3% в осадке парафина из n -C₁₁, а в смеси с n -ксилолом происходит снижение СК осадка парафина до 6,8%. Отмеченный факт согласуется с опубликованными данными, где полученный результат объясняется внедрением молекул ароматического компонента между длинными цепочечными молекулами парафина, что приводит к уменьшению взаимодействия между молекулами парафина и нарушению дальнего порядка их расположения, что и снижает его СК.

Таблица 6 - Степень кристалличности (СК), температуры и энтальпии процессов кристаллизации и плавления нефтяного парафина в его 10% растворах в n -ундекане, газовом конденсате и в композициях на их основе

Система	Кристаллизация			Плавление		СК, %
	T _{нач.кр} , °C	T _{кр} , °C	ΔH _{кр} , Дж/г	T _{пл} , °C	ΔH _{пл} , Дж/г	
Парафин+ n -C ₁₁	24,3	23,9	21,0	8,1	14,5	7,3
Парафин+ n -C ₁₁ + n -ксилол	22,5	22,0	24,9	7,1	13,6	6,8
Парафин+ n -C ₁₁ + циклогексан	24,9	24,0	20,7	7,1	12,9	6,5
Парафин+ n -C ₁₁ + n -ксилол + циклогексан	27,1	26,6	23,6	9,8	12,3	6,15
Парафин+ГК	30,1	29,6	25,5	10,7	23,1	11,6
Парафин+ГК + n -кислол	24,1	23,7	22,7	8,6	11,5	5,8
Парафин+ГК+ циклогексан	33,0	32,1	28,8	15,6	21,3	10,8
Парафин+ГК + n -кислол + циклогексан	25,3	24,8	24,9	15,6	9,4	4,7

Наличие циклоалкана в составе растворителей повышает температуру начала кристаллизации парафина до 27,1°C в тройной системе, но понижает СК его осадка, по сравнению с алифатическими и алифатико-ароматическими растворителями, до 6,5% в алифатико-нафтеновом и 6,15% в тройном композите, что может быть обусловлено дополнительным вкладом молекул циклогексана в разупорядочивающее действие на процесс кристаллизации парафина и придания большей аморфизации его осадку.

Изучение температур плавления нефтяных парафинов из систем на основе $n\text{-C}_{11}$, показало, что по сравнению с алифатическими, парафины в алифатико-ароматических и алифатико-нафтеновых растворителях обладают пониженными температурами плавления, что согласуется с их СК, которая уменьшается за счет внедрения ароматических и нафтеновых компонентов между молекулами парафина и нарушением порядка их кристаллической решетки. Но, парафин в тройной алифатико-нафтеново-ароматической системе имеет самую высокую температуру плавления – $9,8^{\circ}\text{C}$, хотя его СК имеет минимальное значение - 6,15%.

Использование ГК (таблица 6), который применяется для борьбы с парафиновыми отложениями на Иреяхском НГКМ, показало, что по сравнению с $n\text{-C}_{11}$, температура начала кристаллизации парафина увеличивается до $30,1^{\circ}\text{C}$, а СК больше на 4,4% и составляет 11,6%, что можно объяснить тем, что ГК обладает составом близким по своей природе к парафинам, что благоприятствует возникновению зародышей и росту кристаллов парафина. Добавка ароматического компонента приводит к уменьшению как СК выпадающего в осадок парафина в два раза, так и температуры начала кристаллизации до $24,1^{\circ}\text{C}$. Циклогексан в системах с ГК увеличивает температуры начала кристаллизации, как в тройной, так и в бинарной смесях до $25,3$ и $33,0^{\circ}\text{C}$, соответственно. Доля кристаллической фазы в тройном композите имеет минимальное значение и составляет 4,7%, против 10,8% в алифатико-нафтеновом. Температуры плавления парафинов в растворах на основе ГК изменяются с такими же закономерностями, как и в $n\text{-C}_{11}$: минимум зафиксирован в алифатико-ароматической системе и составляет $8,6^{\circ}\text{C}$ при СК равной 5,8%, и достигает максимального значения в $15,6^{\circ}\text{C}$ для парафина из тройной системы с минимальным значением СК.

Таким образом, в алифатических ($n\text{-C}_{11}$) и преимущественно алифатических (ГК) растворителях степень кристалличности осадка нефтяного парафина характеризуются максимальными значениями, которые уменьшаются при добавлении ароматических УВ и достигают минимума в тройных алифатико-нафтеново-ароматических системах. Обнаруженная разница в СК парафинов в вышеперечисленных растворителях непосредственно указывает на структурные изменения образцов. В связи с этим, были проведены морфологические исследования образцов парафина методом сканирующей электронной микроскопии. Образцы парафина получены в результате изотермической кристаллизации из 10 % мас. растворов парафина в гексане, гексан-бензольной и гексан-циклогексан-бензольной смесях. Выбор гексана и бензола в качестве алифатической и ароматической компоненты для приготовления образцов обусловлен их большей летучестью по сравнению с $n\text{-C}_{11}$ и n -килолом, соответственно. Микрофотографии образцов приведены

на рисунке 9. По данным сканирующей электронной микроскопии нефтяной парафин (рисунок 9, *a*) имеет плотную тонкослоистую структуру, расстояние между слоями составляет 7 - 12 нм, толщина слоев 25 - 28,4 нм. В алифатическом растворителе (рисунок 9, *b*) парафин имеет преимущественно монолитную структуру, толщина слоя увеличивается до 44,2 нм, а межслойное расстояние составляет 20,6 нм. Алифатико-ароматический растворитель (рисунок 9, *c*) приводит к образованию множества трещин в кристалле парафина, ширина которых варьирует от 87 до 573 нм. В тройном композите (рисунок 9, *d*) толщина слоя - 57,6 нм, межслойное расстояние изменяется от 46,5 до 427 нм. Причем, на поверхности кристалла четко видны поры, которые имеют диаметр от 24 - 29,3 нм, расстояние между ними составляет от 32,5 до 33,9 нм.

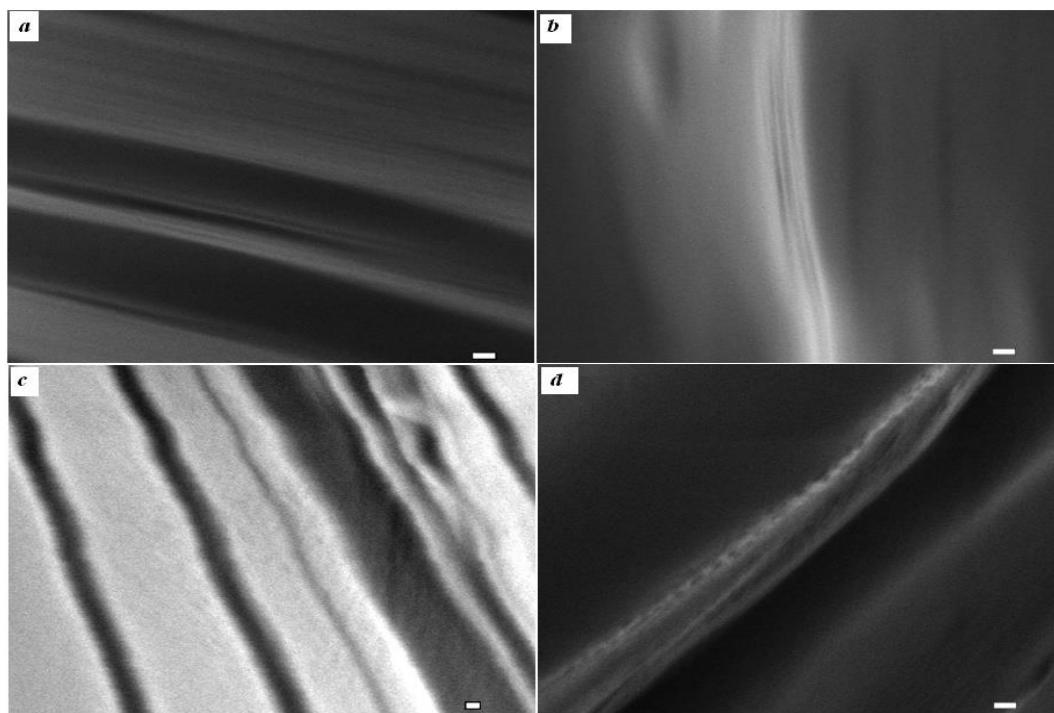


Рисунок 9 - Микрофотографии *a* -нефтяного парафина марки В2 и его образцов из *b* - алифатического; *c* - алифатико-ароматического; *d* - алифатико-нафтенowo-ароматических растворителей. Масштабный отрезок 100 нм

Температуры плавления (таблица 7) приготовленных образцов уменьшаются в следующей последовательности: парафин из тройной системы → парафин из алифатического растворителя → парафин из алифатико-ароматического растворителя.

Таблица 7 - Температуры плавления нефтяного парафина и его образцов из различных растворителей

Модель	Т _{плавления} , °С
Парафин	54,6
Парафин + Гексан	55,5
Парафин + Гексан+Бензол	54,9
Парафин+Гексан+Бензол+Циклогексан	56,5

Высокое значение температуры плавления парафина из тройного растворителя можно объяснить тем, что пористые материалы обладают низкой теплопроводностью и низкой плотностью, возможно, это и обуславливает высокие температуры плавления этих образцов по сравнению с другими объектами.

Анализ полученных ДСК-данных показал, что СК парафина зависит от степени алифатичности растворителя (рисунок 10). С увеличением степени алифатичности растворителя СК парафина повышается. Причем, эта тенденция прослеживается как для парафиновых систем на основе n -C₁₁ (рисунок 10, А), так и для систем на основе ГК (рисунок 10, В).

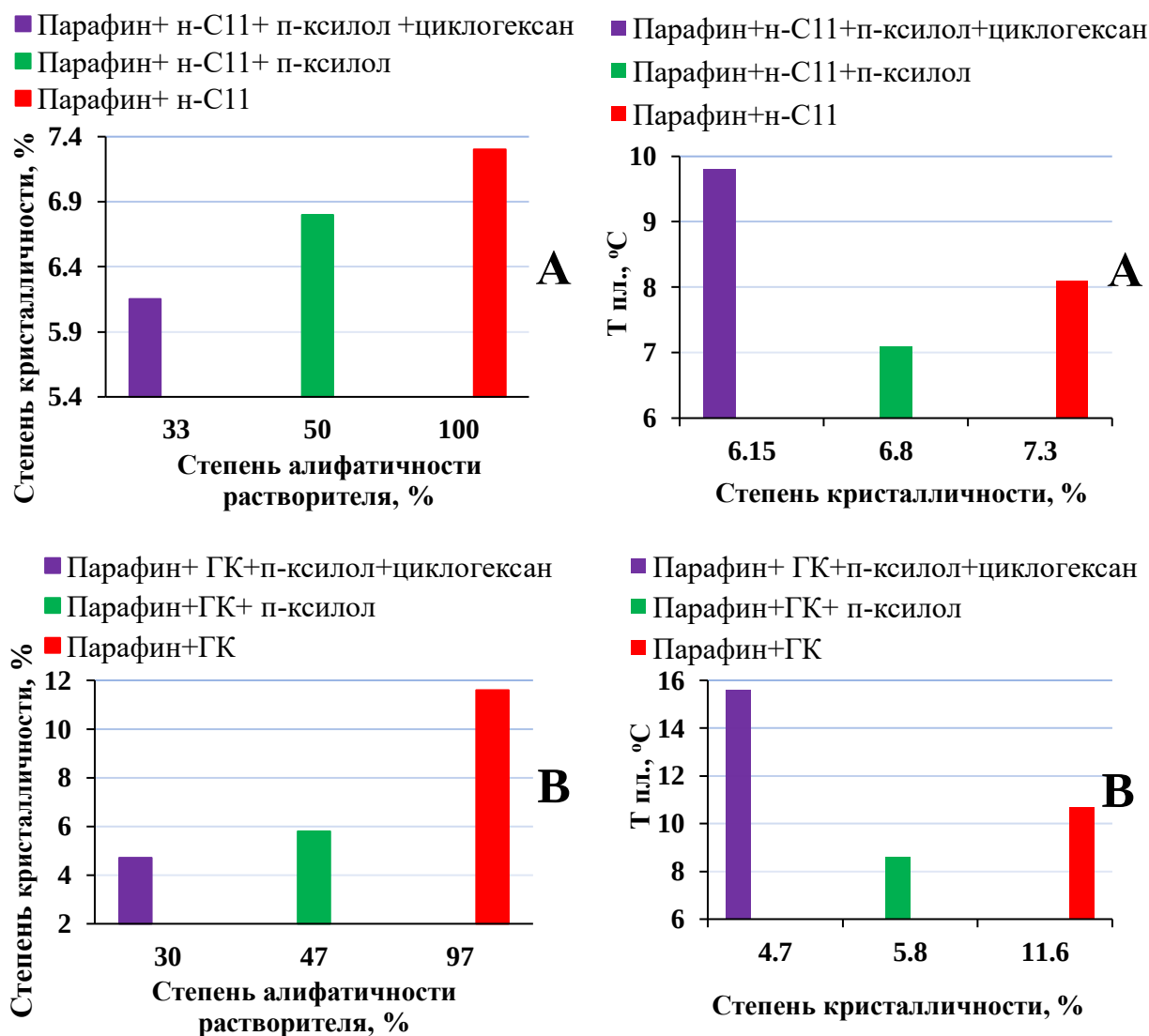


Рисунок 11 - Зависимость температуры плавления от степени кристалличности нефтяного парафина в его 10% растворах в n -ундекане (А), в газовом конденсате (ГК) (В) и в композициях на их основе

Кроме этого, исследование температур плавления парафина от его СК (рисунок 11, А и В) позволило выявить такую же закономерность изменения в температурах плавления, как и в случае образцов, приготовленных в результате изотермической кристаллизации из различных растворителей, что позволило установить зависимость температур плавления от СК парафина. Таким образом, морфологические особенности образцов парафина довольно хорошо коррелируют с их СК и температурами плавления.

По полученным термограммам были рассчитаны массовые доли парафина, выпадающего в процессе охлаждения из различных растворителей. На рисунке 12 приведены результаты расчета в виде температурных зависимостей массовой доли кристаллического парафина в исследованных системах.

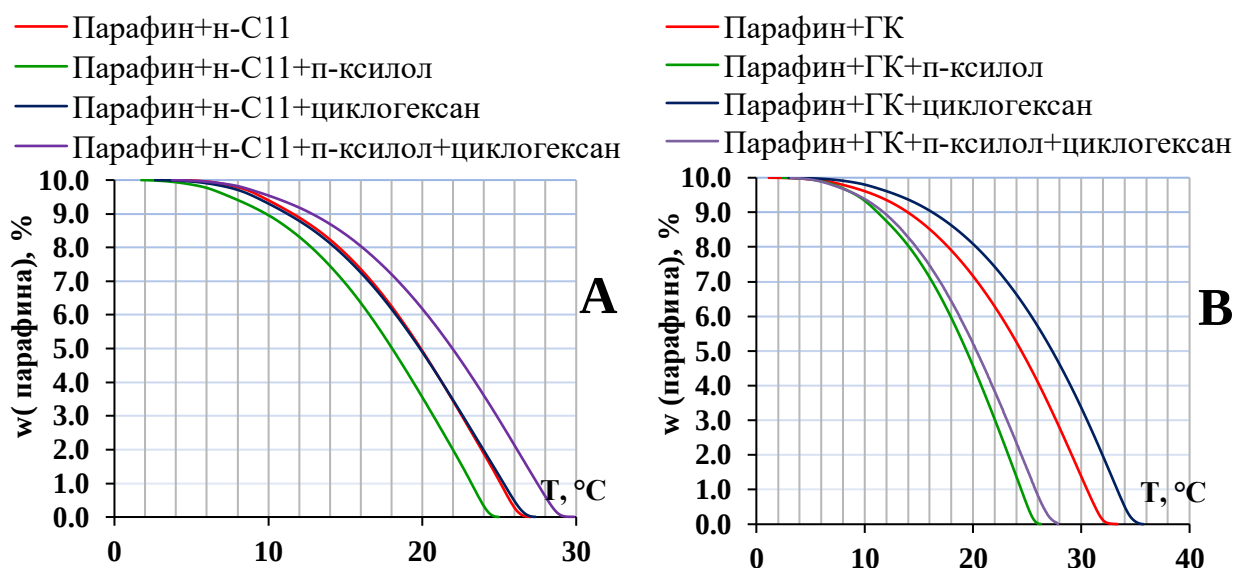


Рисунок 12 - Температурные зависимости массовой доли (w) выпадающего в осадок нефтяного парафина в различных системах на основе n -ундекана (А) и газового конденсата (В)

Видно, что при 20°C как из n -С₁₁ так и из его смеси с циклогексаном выпадает 50%, из его смеси с n -ксилолом - 35%, а из тройного растворителя кристаллизуется уже более 60% парафина. При использовании газового конденсата при этой температуре выпадает около 70% парафина, из его смеси с n -ксилолом кристаллизуется примерно 45% парафина, добавка циклогексана к газовому конденсату приводит к выпадению 80% парафина. В тройной системе с ГК кристаллизации подвергается более 50% парафина. Таким образом, данные температурные зависимости количества кристаллической фазы парафина наглядно демонстрируют эффективность того или иного органического растворителя при разных температурах.

Исследование процессов кристаллизации и плавления промышленных парафинов в составе АСПО методом ДСК. Изучение физико-химических закономерностей процессов растворения и осаждения промышленных АСПО играет

важную роль в определении наиболее эффективных растворителей для удаления органических отложений. На рисунке 13 приведены кривые ДСК, полученные при охлаждении и нагревании 10 % мас. растворов АСПО. Кривые по своей форме аналогичны кривым, полученным при исследовании систем с нефтяными парафинами (рисунок 8). На эндотермах плавления также зафиксированы минорные пики, соответствующие твердофазному переходу парафинов, входящих в состав АСПО. В таблице 8 отражены результаты исследования.

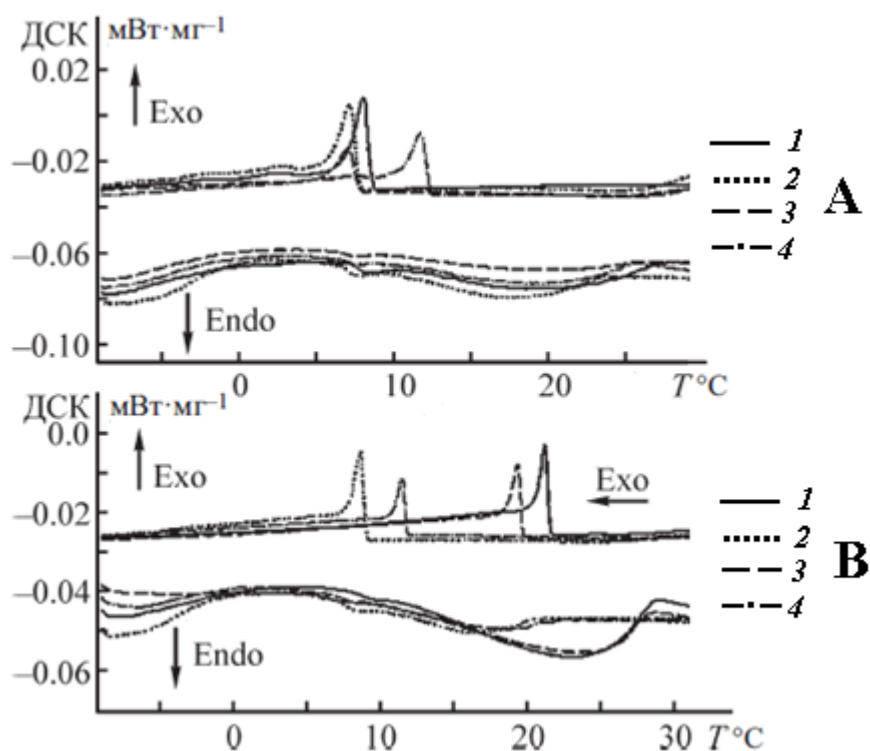


Рисунок 13 - Термограммы процессов кристаллизации и плавления промышленных парафинов в 10% растворах АСПО в *n*-ундекане (А), в газовом конденсате (ГК) (В) и в композициях на их основе: 1- АСПО + *n*-C₁₁/ГК, 2-АСПО + *n*-C₁₁/ГК + *n*-ксилол, 3- АСПО + *n*-C₁₁/ГК + циклогексан, 4- АСПО + *n*-C₁₁/ГК + *n*-ксилол + циклогексан. Сегменты охлаждения обозначены Exo., сегменты нагревания – Endo

Видно (таблица 8), что из *n*-C₁₁ процесс кристаллизации парафинов, входящих в состав АСПО, начинается при 8,6°C. Добавление по отдельности *n*-ксилола и циклогексана в равной степени уменьшают как температуру начала кристаллизации этого процесса с 8,6 до 7,8 и 7,9°C, так и СК осадка с 1,5 до 0,95 и 0,9%, соответственно. В тройной системе температура начала кристаллизации увеличивается до 12,3°C, а СК составляет 0,9%. Низкие значения СК образующихся осадков по сравнению с нефтяными парафинами марки В2, можно объяснить тем, что способность парафинов образовывать кристаллические структуры в присутствии природных ПАВ (смолы, асфальтены) в значительной степени подавляется, поэтому данные кристаллические образования имеют значительное количество аморфных зон, что и отражается на их СК. Наибольшей

температурой плавления обладает осадок из тройной системы, а наименьшей из алифатико-ароматического растворителя. В газовом конденсате первые кристаллиты появляются при 21,8°C со СК равной 1,8%. Следует отметить, что при смене растворителя с n -C₁₁ на ГК температуры начала кристаллизации и СК как нефтяных (таблица 6) так и, промысловых парафинов, увеличивается, что видимо, обусловлено тем, что в состав ГК входят n -алканы большей молекулярной массы, которые кристаллизуются совместно с парафинами. Добавление к ГК n -ксилола приводит к значительному понижению температуры кристаллизации с 21,8°C до 9,1°C, а СК осадка уменьшается в 3,6 раз.

Таблица 8 - Степень кристалличности (СК), температуры и энтальпии процессов кристаллизации и плавления промысловых парафинов в 10% растворах АСПО в n -ундекане, газовом конденсате и в композициях на их основе

Система	Кристаллизация			Плавление		СК, %
	T _{нач.кр} , °C	T _{кр} , °C	ΔH _{кр} , Дж/г	T _{пл} , °C	ΔH _{пл} , Дж/г	
АСПО+ n -C ₁₁	8,6	8,0	3,7	7,1	2,9	1,5
АСПО+ n -C ₁₁ + n -ксилол	7,8	7,1	4,3	5,1	1,9	0,95
АСПО+ n -C ₁₁ + циклогексан	7,9	6,8	2,8	6,1	1,8	0,9
АСПО+ n -C ₁₁ + n -ксилол+циклогексан	12,3	11,7	5,4	7,5	1,8	0,9
АСПО+ГК	21,8	21,2	6,4	9,3	3,6	1,8
АСПО+ ГК+ n -ксилол	9,1	8,7	3,6	7,3	1,0	0,5
АСПО+ ГК+ циклогексан	19,7	19,3	5,8	5,9	3,5	1,8
АСПО+ ГК+ n - ксилол+циклогексан	12,2	11,5	3,7	10,4	0,6	0,3

Кристаллизация из ГК с нефтяной компонентой начинается при 19,7°C, СК осадка имеет относительно высокое значение и составляет 1,8%. В тройной системе процесс кристаллизации начинается при 12,2°C, СК осадка составляет 0,3%. Установлено влияние степени алифатичности растворителей на СК промысловых парафинов в составе АСПО (рисунок 14). Максимальная СК характерна для осадков из алифатических растворителей. Температура плавления промысловых парафинов также зависит от их СК (рисунок 15), как и у нефтяных парафинов (рисунок 11), что свидетельствует о структурных изменениях образцов под воздействием химической природы растворителя: самые высокие ее значения зарегистрированы у кристаллов, выпавших из тройных алифатико-нафтенно-ароматических растворителей на основе n -C₁₁ и ГК, причем их СК имеют минимальные

значения. Следует отметить, что для систем Парафин/АСПО+*n*-C₁₁/ГК + Циклогексан отмеченные зависимости, приведенные на рисунках 10, 11, 14 и 15, не прослеживаются.

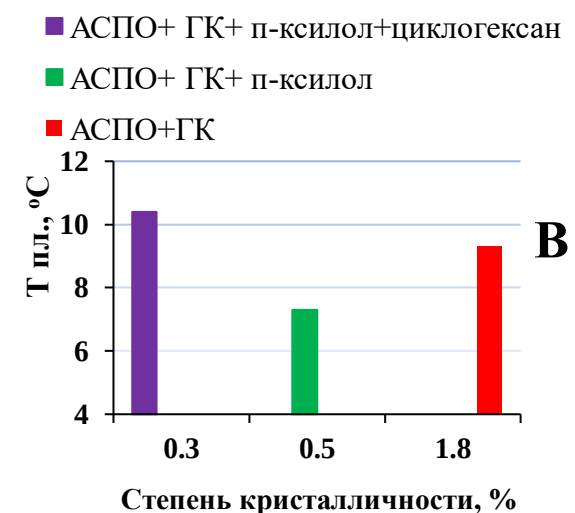
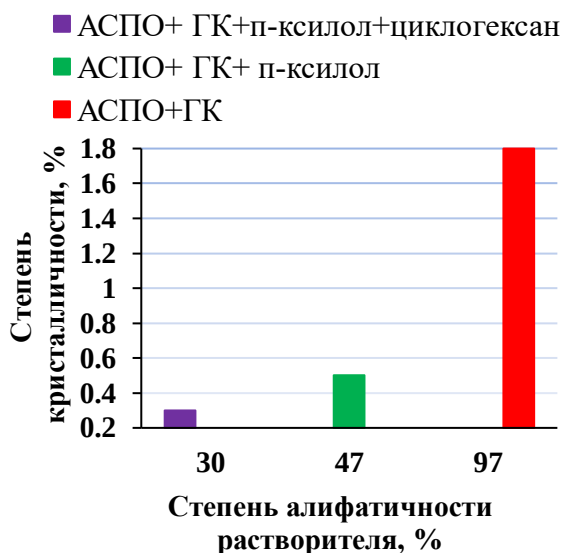
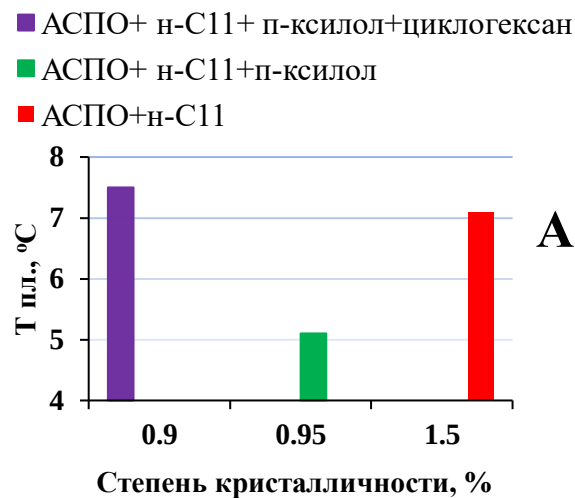
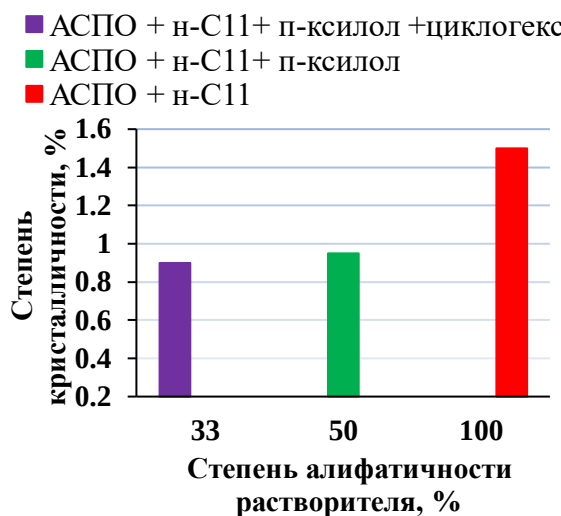


Рисунок 14 - Зависимость степени кристалличности промышленного парафина от степени алифатичности растворителя в 10% растворах АСПО в *n*-ундекане (А), в газовом конденсате (ГК) (В) и в композициях на их основе

Рисунок 15 - Зависимость температуры плавления от степени кристалличности промышленного парафина в 10% растворах АСПО в *n*-ундекане (А), в газовом конденсате (ГК) (В) и в композициях на их основе

Температурная зависимость массовой доли образующегося при охлаждении кристаллического осадка из растворов АСПО в ГК и *n*-C₁₁ (рисунок 16), позволила определить, что процесс образования кристаллитов как из *n*-C₁₁ так из ГК начинается при более высоких температурах, из их смесей с *n*-ксилолом при самых низких, а их бинарные и тройные композиты с нафтенной компонентой занимают промежуточные положения.

Если сравнивать эффективность растворителей для удаления отложений, то, например, сезонные температуры эксплуатации скважины на Иреляхском месторождении 10 и 25°C, при этих температурах из ГК, в осадок выпадает от 98 до 15% парафина, соответственно, что делает его применение на месторождении технологически

неэффективным. Наиболее эффективным будет применение алифатико-ароматических растворителей, поскольку в этом случае температура начала кристаллизации, температура плавления и СК осадка по сравнению с другими системами характеризуется минимальными значениями.

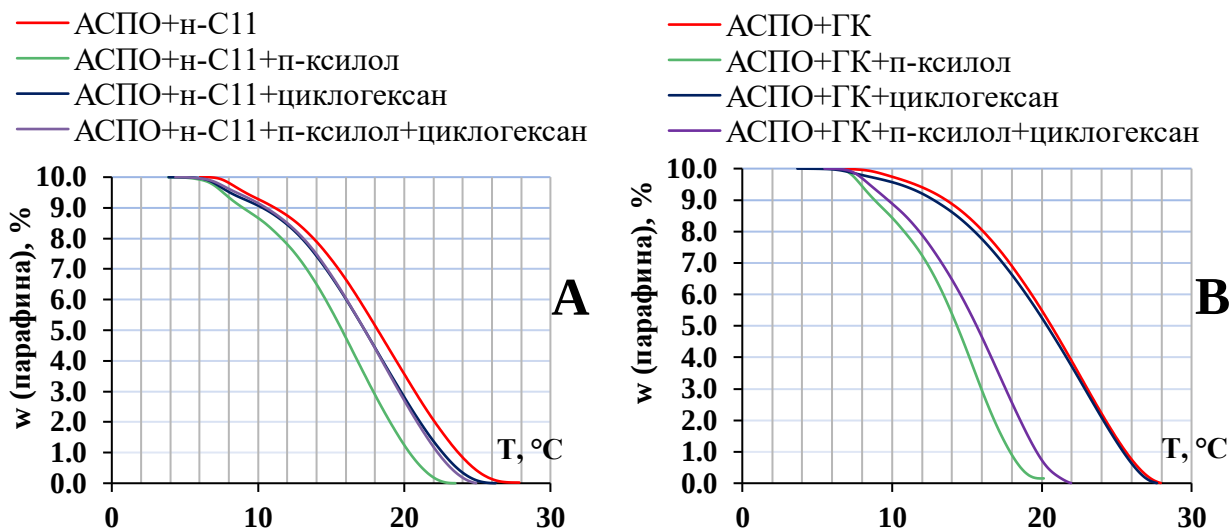


Рисунок 16- Температурные зависимости массовой доли выпадающего в осадок промышленного парафина в различных системах на основе н-ундекана (А) и газового конденсата (В)

Перечисленные факты, как с экономической, так и с технологической точки зрения свидетельствуют в пользу применения ГК с добавлением ароматических концентратов – побочных продуктов нефтеперерабатывающего и нефтехимического производства, например, ксилольной, бутилбензольной, этилбензольной фракции и т.п. для удаления АСПО на Иреляхском месторождении.

Таким образом, методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены процессы кристаллизации и плавления нефтяных и промышленных парафинов в реагентах различной химической природы и показано влияние алифатических, нафтеновых и ароматических УВ на термодинамические и морфологические особенности образцов. Установлено, что СК парафина в исследуемых растворителях увеличивается в ряду алифатико-нафтеново-ароматические→алифатико-ароматические→алифатические растворители. Обнаружено, что температуры процессов кристаллизации и плавления парафина в алифатических и алифатико-нафтеново-ароматических растворителях характеризуются максимальными значениями, по сравнению с таковыми в алифатико-ароматических. Полученные по данным ДСК-анализа температурные зависимости количества кристаллической фазы парафина, выпавшего из различных реагентов, позволяют оценить их эффективность удаления парафина при разных температурах. На основе проведенных исследований разработан лабораторный способ оценки

эффективности растворителей, который учитывает температуры плавления парафина после воздействия различных растворителей (патент РФ № 2542017).

В пятой главе приведены результаты исследования процессов гидратообразования в эмульсиях АСПО методом ДСК высокого давления и в ячейках высокого давления, а также рассмотрен прогноз образования смешанных отложений - гидратопарафинов в нефтяных скважинах, расположенных в зоне влияния многолетнемерзлых пород.

Результаты исследования процесса гидратообразования в эмульсиях АСПО методом ДСК. Рисунок 17 и таблица 9 отражают данные ДСК - анализа, полученные в результате двух экспериментов по образованию/разложению гидратов природного газа (ГПГ) в образцах H_2O /АСПО. В таблице 9 для сравнения приведены результаты по исследованию фазовых переходов гидратов использованного газа в дистиллированной воде. Все полученные термограммы состоят из двух сегментов: одного сегмента охлаждения и одного сегмента нагревания, с получением экзотерм образования и эндотерм плавления льда и гидрата.

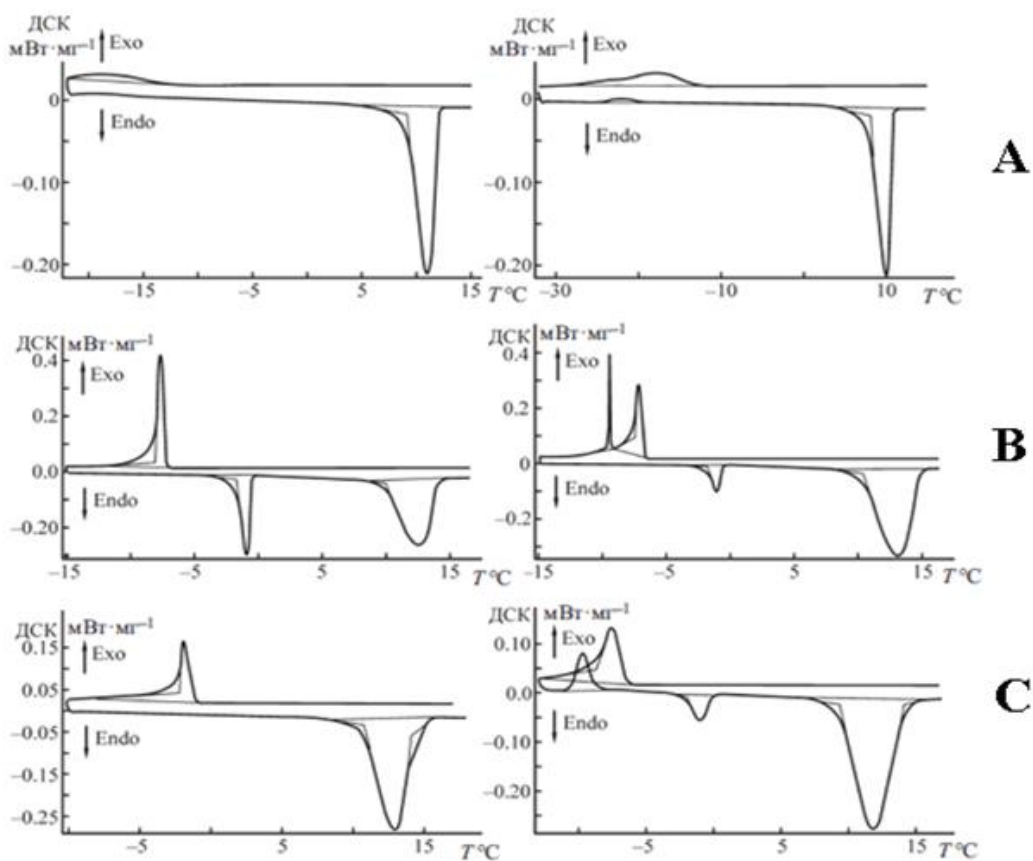


Рисунок 17 - Термограммы фазовых превращений ГПГ в системах « H_2O /АСПО», полученные в результате двух экспериментов: А – образцы с соотношением компонентов 20/80, соответственно; В – 40/60; С – 60/40. Сегменты охлаждения обозначены Exo., сегменты нагревания – Endo.

Установлено, что в процессе охлаждения образцов всех изученных дисперсных систем наблюдается один или два пика кристаллизации водной фазы в районе температур

-1,87÷-21,8°C, а при нагревании – два пика, один узкий пик в районе температур -1,10 ÷ -2,06°C плавления льда, и второй широкий пик плавления гидрата в районе температур 7,87÷10,70°C. Видно, что эндотермы плавления отличаются друг от друга наличием или отсутствием пика плавления льда, пик плавления гидрата зарегистрирован во всех образцах.

Таблица 9 - Термобарические условия фазовых превращений ГПГ в системах «H₂O/АСПО»

№	Образец H ₂ O/АСПО	Условия кристаллизации		Условия плавления		α(hyd)*,%
	№ Эксперимента	t, °C	P, bar	t, °C	P, bar	
1.	20/80	-17,60	41,50	9,11	37,61	82
	№ 1					
	№ 2	1-ый пик:		7,87	33,03	
		-18,20	40,60			
		2-ой пик:				
	-21,80	34,70				
2.	40/60	-7,64	48,46	9,98	43,65	78
	№ 1					
	№ 2	1-ый пик:		10,40	42,30	
		-7,22	46,86			
		2-ой пик:				
	-9,49	45,80				
3.	60/40	-1,87	50,12	10,70	45,40	49
	№ 1					
	№ 2	1-ый пик:		9,32	39,14	
		-7,54	43,02			
		2-ой пик:				
	-9,74	40,34				
4.	Дистилл. вода	-11,40	43,26	10,60	41,24	3

*α(hyd) – среднее значение степени превращения воды в гидрат.

На рисунке 18 представлены кривые степени фазовых превращений: при охлаждении – кристаллизации водных капель в составе эмульсий в гидратсодержащую фазу, а при нагревании – разложения гидратов. Для сравнения на этом рисунке приведены данные по кристаллизации и плавлению гидратов, синтезированных в дистиллированной воде. Видно, что кинетические кривые кристаллизации гидратсодержащих фаз образцов эмульсий АСПО имеют S-образную форму (рисунок 18, А), кривые различаются между собой длительностью индукционного периода. Кристаллизация гидратсодержащей фазы в дистиллированной воде протекает с максимальной начальной скоростью, поскольку на этой кривой за начальным периодом сразу следует период ускорения, то есть процесс кристаллизации начинается сразу на всей реакционной поверхности или во всем объеме жидкой фазы.

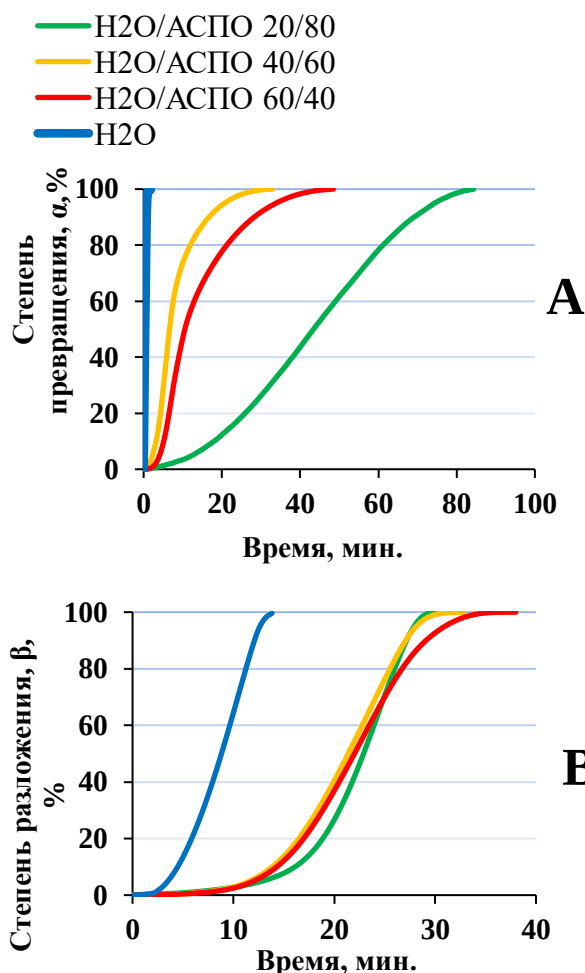


Рисунок 18 - Кинетические кривые кристаллизации гидратсодержащих фаз (А) и плавления гидратов (В), синтезированных в дистиллированной воде и системах H_2O/ASP

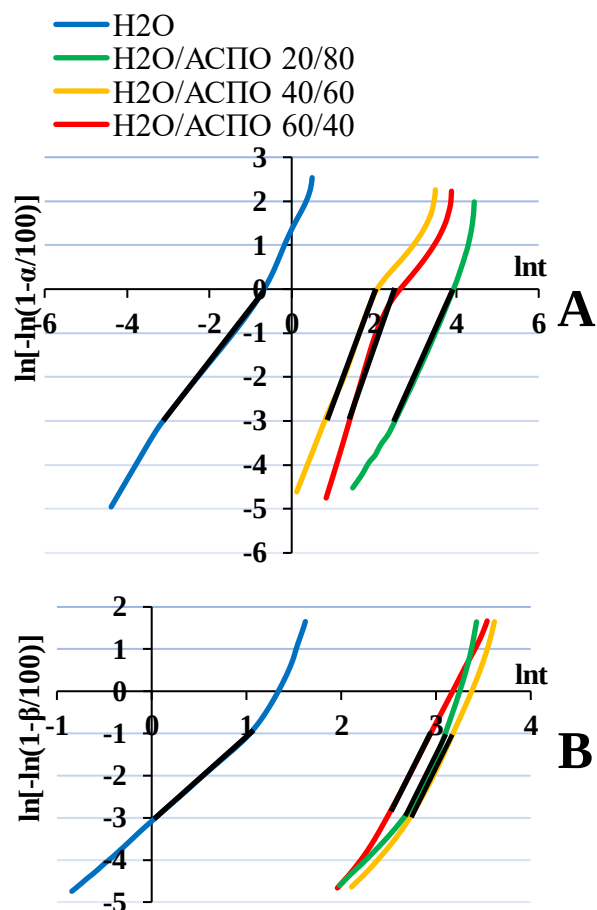


Рисунок 19 - Логарифмические анаморфозы кинетических кривых кристаллизации гидратсодержащих фаз (А) и плавления гидратов (В), синтезированных в дистиллированной воде и системах H_2O/ASP

Период ускорения для всех кристаллизационных кривых приходится на диапазон значений степени превращений от 10 до 70%. Кривые разложения гидратов эмульсий АСПО и воды (рисунок 18, В) также имеют S-образную форму, но по сравнению с кривыми кристаллизации их индукционные периоды имеют ярко выраженный характер, что, видимо, обусловлено медленным выделением газа в результате плавления гидратов. Потом следует период ускорения, где происходит массовое плавление гидратов и усиленное выделение газа в диапазоне кривой, соответствующей диапазону степени превращений от 10 до 70%. Известно, что периоды ускорения несут наибольшую информацию о протекающем процессе, поэтому именно этот участок кривых представляет наибольший интерес для кинетического анализа. Участки периодов спада на кинетических кривых являются трудными для анализа и имеют меньшую ценность с точки зрения интерпретации результатов, поскольку эти участки сильно зависят от

индивидуальных особенностей образца, что приводит к отсутствию воспроизводимости этих кривых.

Все логарифмические анаморфозы процесса кристаллизации (рисунок 19, А) спрямляются на начальных участках, при которых степень превращения составляет от 10 до 60%. Анаморфозы разложения (рисунок 19, В) гидратов имеют прямые участки при степенях превращения от 5% до 30%. Более узкий диапазон, по сравнению с кристаллизацией, возможно, обусловлен сложностью механизма процесса плавления гидратной фазы.

Для выделенных участков анаморфоз процессов кристаллизации и плавления гидратов были рассчитаны значения параметра уравнения Аврами (n), величины достоверности аппроксимации (r^2), периоды полупревращений ($\tau_{1/2}$), а также константы скоростей кристаллизации/разложения (K) (таблица 10). На основе полученных результатов было рассчитано количественное содержание гидрата в исследуемых эмульсиях и дистиллированной воде (таблица 11).

Высокие значения величин достоверности аппроксимации (таблица 10) показывают справедливость решения о выборе уравнения для расчета кинетических параметров в определенных пределах α . Параметр n , определяемый как тангенс угла наклона линий тренда, позволяет установить область протекания реакции. Видно, что по сравнению с эмульсиями АСПО кристаллизация гидратсодержащей фазы в объемной дистиллированной воде протекает на порядок быстрее, полупериод превращения имеет минимальные значения, а содержание гидратной фазы составляет всего 3% (таблица 11).

Таблица 10 - Значения параметра n уравнения Аврами, констант скоростей K , полупериода превращения $\tau_{1/2}$ для процессов кристаллизации гидратсодержащих фаз и разложения гидратов в дистиллированной воде и системах $H_2O/АСПО$

Образец	n	r^2	K , мин ⁻¹	$\tau_{1/2}$ (граф), мин
Кристаллизация				
$H_2O/АСПО$ 20/80	2,1	0,999	0,04	43,4
$H_2O/АСПО$ 40/60	2,5	0,996	0,32	6,6
$H_2O/АСПО$ 60/40	2,8	0,992	0,24	10,5
Дистиллированная вода	1,5	0,991	3,40	0,4
Разложение				
$H_2O/АСПО$ 20/80	4,6	0,998	0,16	22,5
$H_2O/АСПО$ 40/60	4,3	0,999	0,18	21,1
$H_2O/АСПО$ 60/40	4,3	0,999	0,18	22,0
Дистиллированная вода	2,0	0,992	0,46	3,4

Гидратсодержащая фаза в эмульсиях АСПО кристаллизуется на порядок медленнее и период полупревращения изменяется от 6,6 до 43,4 минут. Медленная скорость кристаллизации может быть обусловлена высокой вязкостью эмульсий, а также

ингибирующим действием асфальтенов, входящих в состав АСПО, на процесс гидратообразования. В результате медленной кристаллизации процесс протекает с высокой степенью превращения воды в гидрат, и гидратосодержание находится в пределах от 49 до 82%, причем с увеличением массовой доли воды в эмульсии содержание гидратной фазы в образцах уменьшается. Механизм кристаллизации гидратсодержащих фаз в эмульсиях, независимо от содержания воды, протекает в кинетической области ($n > 1$), т.е. рост гидрата направлен вглубь диспергированных капель воды. Процесс кристаллизации в дистиллированной воде проходит в диффузионно-кинетической области ($n = 1,5$), т.е. гидрат образуется на поверхности контакта фаз «газ–вода».

Значения $n > 1$ процессов разложения гидратов свидетельствуют о сложности этого механизма, причем в случаях плавления гидратопарафинов этот показатель имеет максимальные значения и находится в пределах от 4,3 до 4,6. Скорость разложения гидрата, синтезированного в дистиллированной воде, в два раза больше, а его период полуразложения в 6 раз меньше, по сравнению с гидратопарафинами, что свидетельствует об устойчивости последних. Устойчивость гидратопарафинов можно объяснить их высокой сорбционной способностью, благодаря которой гидраты в этих системах покрываются пленкой из жидких и твердых углеводородов таких как: смолы, асфальтены и парафины, которые упрочняют гидраты, делают их более стойкими к разрушению.

Таким образом, исследование процессов образования/разложения ГПГ в системах $H_2O/АСПО$ методом ДСК показало, что в этих системах степень превращения воды в гидрат высокая и находится в пределах 49 - 82%, против 3 % гидратообразования в дистиллированной воде (таблица 11). Это можно объяснить тем, что вода в исследуемых образцах находится в диспергированном состоянии и по сравнению с объемной водой имеет большую удельную поверхность, что приводит к интенсивному ее переходу в гидрат.

Результаты исследования процесса гидратообразования в эмульсиях АСПО в ячейках высокого давления. Исследование кинетики образования/разложения ГПГ в системах $H_2O/АСПО$ и для сравнения в дистиллированной воде было проведено на установках, основным элементом которых является ячейка высокого давления. Рисунок 20 иллюстрирует результаты опытов по образованию ГПГ в вышеназванных системах. На рисунке 21 фотография образца $H_2O/АСПО$ с соотношением компонентов 40/60 в разрезе. На фотографии видно, что лед/гидрат представляют собой вкрапления белого цвета сферической формы, которые распределены по всему объему АСПО.

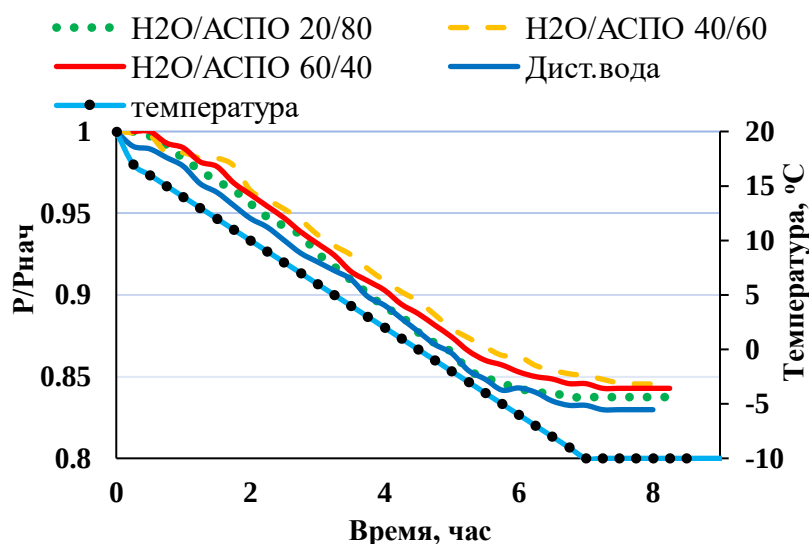


Рисунок 20 - Изменение давления при образовании ГПГ в системах H₂O/АСПО и в дистиллированной воде в диапазоне температур +17÷-10°C



Рисунок 21 - Фотография образца H₂O/АСПО с соотношением компонентов 40/60 в разрезе: стрелками указаны включения льда/гидрата

Кривая падения давления плавная, ступени, соответствующие стадиям насыщения газом и гидратообразования в системах воды и АСПО практически не разделены. Разложение синтезированных гидратов проводили при температуре +25°C. По объему выделившегося газа определены значения удельного газосодержания (см³/г) и степень превращения воды в гидрат в исследуемых образцах. Полученные результаты отражены на рисунке 23, С и в таблице 11.

Таблица 11 – Степень превращения воды в гидраты, синтезированные в эмульсиях АСПО и в дистиллированной воде

Система Соотношение	H ₂ O/АСПО			Вода
	20/80	40/60	60/40	
Степень превращения воды в гидрат, % (ДСК)	82	78	49	3
Степень превращения воды в гидрат, % (ЯВД)	98	44	34	18

Видно, что наибольшей степенью превращения воды в гидрат обладает образец H₂O/АСПО с соотношением компонентов 20/80. Степень превращения в гидрат в этом случае составляет 98% против 18% в дистиллированной воде. Остальные образцы занимают промежуточное положение, степень превращения воды в гидрат составляет 44 и 34%, для образцов H₂O/АСПО с соотношением компонентов 40/60 и 60/40, соответственно. Следует отметить, что, несмотря на практически одинаковые условия синтеза, степень превращения воды в гидрат исследуемых образцов в калориметрической ячейке ДСК и в ЯВД существенно отличаются, следовательно процесс гидратообразования зависит от того в микро - или макрообъеме он происходит. Очевидно, что процесс гидратообразования зависит от распределения и размера капель воды в

образцах. На микрофотографиях (рисунок 22) приведены исследуемые образцы до (А) синтеза и после (В) разложения гидратов.

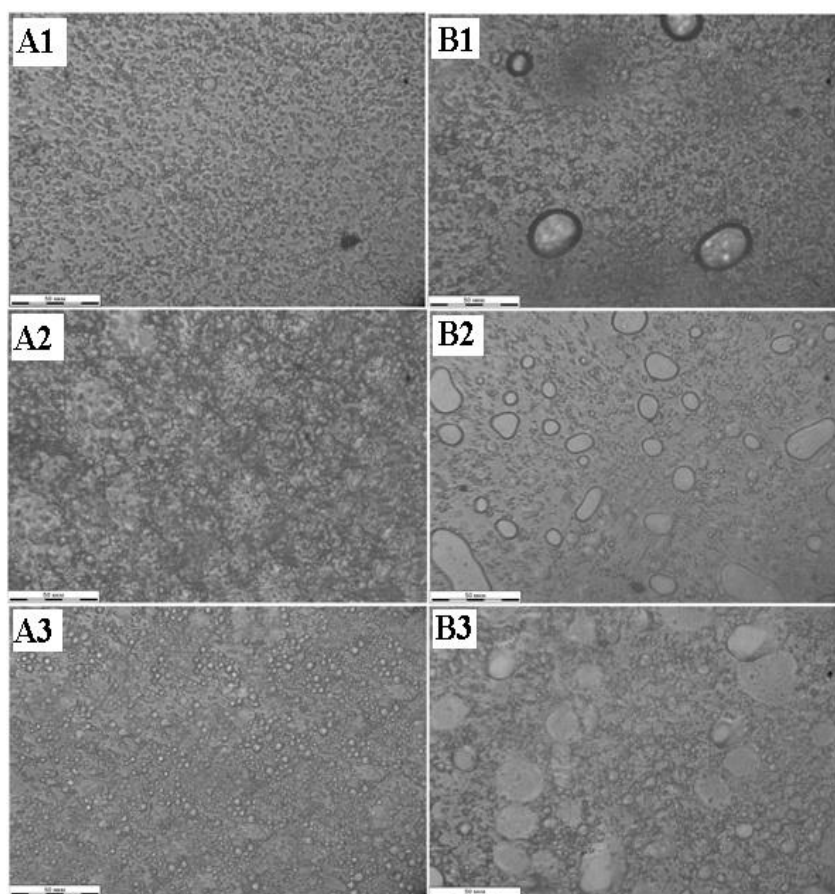


Рисунок 22 - Микрофотографии образцов $H_2O/ACPO$ до (А) и после (В) гидратообразования, масштабный отрезок 50 мкм: А1, В1 - образец $H_2O/ACPO$ с соотношением компонентов 20/80; А2, В2 - 40/60; А3, В3 - 40/60

Видно, что в результате гидратообразования происходит укрупнение капель воды в образцах, что видимо, связано с агломерацией гидратных частиц, которая привела к образованию больших водных фрагментов. Установленный факт согласуется с литературными данными по изучению размеров капель в водонефтяных эмульсиях до синтеза и после разложения гидрата метана. Анализ полученных микрофотографий позволил установить, что до гидратообразования распределение капель в образце $H_2O/ACPO$ с соотношением компонентов 20/80 имеет монодисперсный характер по сравнению с остальными образцами, у которых кривые распределения имеют более растянутый вид, а на кривой образца с высоким содержанием воды имеется два максимума (рисунок 23, А). Дисперсная фаза образцов после гидратообразования более полидисперсна, причем максимумы смещены в сторону капель с большим размером (рисунок 23, В). На основе размера и количества диспергированных капель воды в образцах были рассчитаны их удельные поверхности (m^2/g) и выявлена линейная зависимость удельной поверхности от газосодержания образцов (рисунок 23, С).

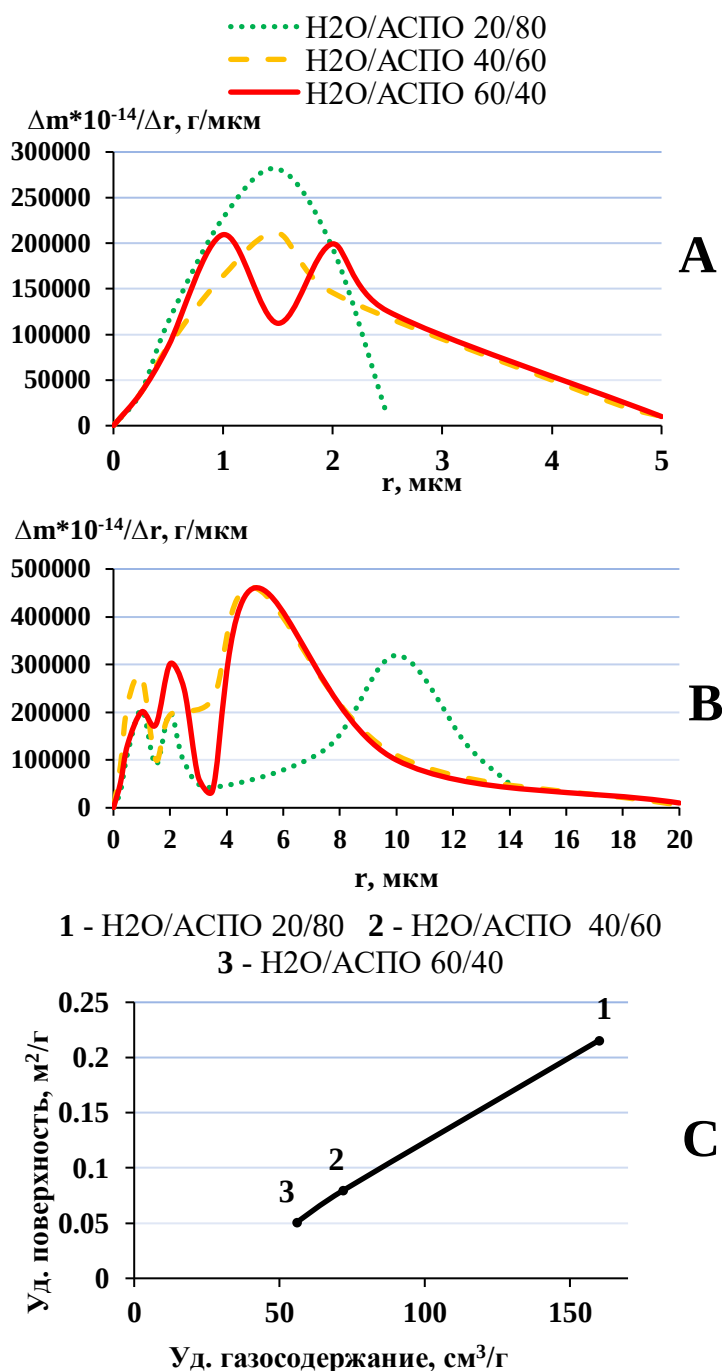


Рисунок 23 – Кривые распределения капель воды в образцах H₂O/АСПО до (А) и после (В) гидратообразования. Зависимость удельного газосодержания образцов H₂O/АСПО (С) от их удельной поверхности

кривой, в системах добычи нефти гидраты образовываться не будут. Эти кривые могут быть использованы для прогноза образования гидратопарафинов в нефтяных скважинах Непско-Ботубинской антеклизы (НБА). Для этого на полученный график были нанесены точки (рисунок 24, В), соответствующие термобарическим условиям на забое скважин некоторых месторождений НБА, состав пластовых газов которых близок к составу использованного природного газа. Видно, что все точки лежат выше равновесных кривых

Таким образом, увеличение содержания воды в образцах приводит к уменьшению их удельной площади, и, следовательно, к уменьшению газосодержания ГПГ, синтезированных в заданном термобарическом режиме в системах H₂O/АСПО. Полученные экспериментальные данные были сопоставлены с рассчитанными по методике Е. Dendy Sloan равновесными условиями гидратообразования использованного ПГ (рисунок 24, А). По полученным экспериментальным данным (точки 1–6) вполне определенно можно очертить термобарическую область образования гидратов ПГ в системах H₂O/парафинистое АСПО. Видно, что, кривая гидратообразования в исследуемых системах сдвигается в область высоких давлений и низких температур. При значениях равновесных параметров, лежащих ниже этой

гидратообразования. Это означает, что при добыче нефти гидратопарафины могут образовываться на стенках оборудования при обводненности АСПО от 20 до 80 мас.%, что может привести к снижению дебита и даже к закупорке ствола скважины. В верхней части скважины из-за теплового взаимодействия с окружающими многолетнемерзлыми породами температура нефти понижается, что может привести к дальнейшей интенсификации процесса образования гидратопарафинов.

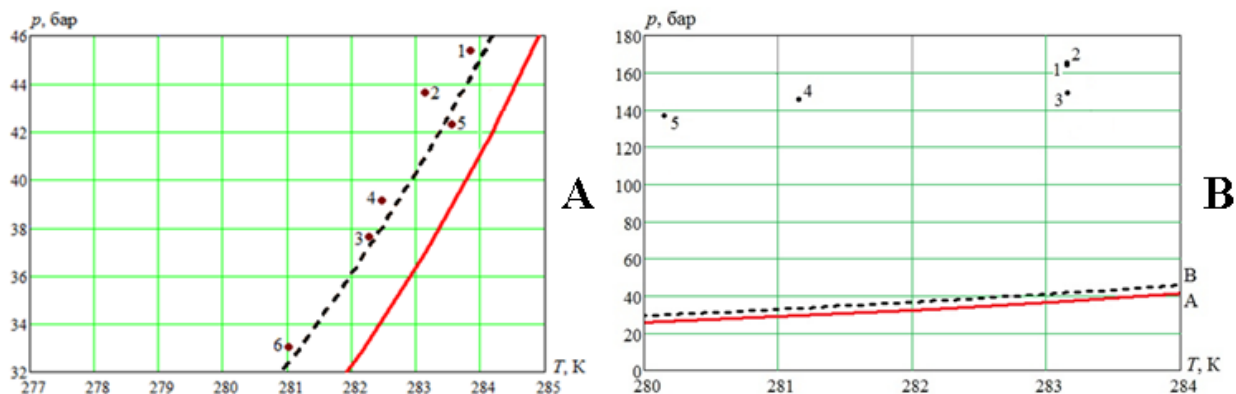


Рисунок 24 – А - Сопоставление расчетных (кривые) с экспериментальными (точки) условиями образования гидратов природного газа для систем:

1, 4 – $\text{H}_2\text{O}/\text{АСПО}$ с соотношением компонентов 60/40; 2, 5 – $\text{H}_2\text{O}/\text{АСПО}$ – 40/60; 3, 6 – $\text{H}_2\text{O}/\text{АСПО}$ – 20/80; сплошная линия – равновесная кривая для природного газа; штриховая – аппроксимация условий для систем $\text{H}_2\text{O}/\text{АСПО}$ (точки 1–6); В - Равновесные кривые гидратообразования природного газа: А – расчетная для природного газа; В – экспериментальная для систем « $\text{H}_2\text{O}/\text{АСПО}$ ». Точки соответствуют пластовым условиям нефтегазовых (НГМ) и нефтегазоконденсатных (НГКМ) месторождений: 1 – Иреляхское НГКМ, 2 – Маччобинское НГМ, 3 – Нелбинское НГМ, 4 – Таас-Юряхское НГМ, 5 – Чаяндинское НГКМ

В настоящий момент на Иреляхском месторождении остро стоит проблема образования АСПО в нефтепромысловом оборудовании. Для очистки оборудования от отложений используют ГК, добываемый там же. Однако полностью удалить отложения не удастся, что обусловлено низкой эффективностью газового конденсата в качестве растворителя АСПО. Следует иметь в виду, что наличие АСПО на стенках нефтепромыслового оборудования увеличивает опасность гидратообразования, так как парафин на стенках лифтовых труб создает местные сужения, что приводит к повышению перепада давления, и, следовательно, к дополнительному снижению температуры газожидкостного потока. Как видно из рисунка 24, В, невозможно подобрать безгидратный режим работы скважин для данных пластовых условий. Поэтому в первую очередь, необходимо использовать эффективные реагенты для удаления парафинистого АСПО, в качестве которых, как показало проведенное исследование, можно рекомендовать алифатико-ароматические растворители с содержанием до 0,5 % мас. ароматического концентрата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, полученные в диссертации, заключаются в следующем:

- разработаны способы оценки эффективности реагентов для растворения АСПО: 1) на основе определения кинетики протекающих процессов при различных температурных режимах и 2) на основе оценки изменения температур плавления парафина после обработки различными реагентами;
- раскрыты закономерности влияния химической природы соединений, входящих в состав композиционных алифатико-нафтеново-ароматических растворителей на температуры процессов кристаллизации и плавления, а также степень кристалличности промышленных парафинов;
- выявлены особенности кинетики фазовых переходов и равновесных условий образования гидратов природного газа в эмульсиях АСПО парафинистого типа и выполнен прогноз образования гидратопарафинов на промышленных нефтяных месторождениях Республики Саха (Якутия).

Данные о влиянии химической природы растворителя на процессы кристаллизации и плавления парафинов в составе АСПО, а также изученные закономерности и особенности кинетики растворения АСПО в различных углеводородных системах являются научной основой для оценки эффективности растворителей, применяющихся для удаления АСПО. Что подтверждено успешным внедрением и использованием разработанных алифатико-ароматических растворителей для удаления парафинистых АСПО в скважинах, расположенных в зоне влияния многолетнемерзлых пород. Подбор эффективного растворителя для удаления АСПО в условиях аномально низких температур невозможно осуществить другими способами.

Экспериментальные результаты определения термобарических условий и кинетики образования/разложения гидратов природного газа, синтезированных в эмульсиях АСПО разной степени обводненности, могут быть использованы для принятия технологических решений при освоении нефтяных месторождений арктической зоны, где велика вероятность образования АСПО и гидратопарафинов при добыче нефти.

ВЫВОДЫ

1. Процесс растворения парафинов марки В2 и АСПО парафинистого типа в алифатических, алифатико-нафтеновых, алифатико-ароматических и алифатико-нафтеново-ароматических системах описан при помощи топахимической модели Авраами, адекватность используемой модели подтверждена спрямлением логарифмических анаморфоз в широком интервале времени. Процесс растворения рассмотрен из

предположений, что вероятность проникновения растворителя вглубь парафина/АСПО мала, следовательно, растворение происходит на границе раздела фаз парафин/АСПО – растворитель и состоит из трех последовательных стадий: 1) перенос растворителя к поверхности растворяющегося вещества (парафин/АСПО), на которой происходит реакция; 2) собственно физико-химическая реакция (в данном случае сольватация) и 3) отвод продуктов реакции от реакционной поверхности в раствор. Такой подход существенно упрощает кинетические расчеты и состоит из определения лимитирующей стадии процесса растворения и расчета констант скоростей растворения. Кинетические критерии для эффективных растворителей АСПО составляют: порядок реакции растворения равен 1, невысокие значения периода полупревращения (0,59 – 22,36 мин) и эффективной энергии активации. Эффективность растворителей АСПО уменьшается в ряду алифатико-нафтенно-ароматические (24,5 кДж/моль) → алифатико-ароматические (31,6 кДж/моль) → алифатико-нафтенновые (52,0 кДж/моль) → алифатические растворители (57,5 кДж/моль). На основе определения кинетики протекающих процессов при различных температурных режимах разработан способ оценки эффективности реагентов для растворения АСПО - патент РФ №2520954.

2. Состав растворителя влияет на изменение размера и морфологию кристаллических структур парафина, которые и обуславливают температуры плавления парафина. Температуры плавления парафинов марки В2 ($T_{пл}=54,6^{\circ}\text{C}$), полученных при их изотермической кристаллизации из различных растворителей, увеличиваются в ряду, парафин из: алифатико-ароматического ($T_{пл}=54,9^{\circ}\text{C}$) → алифатического ($T_{пл}=55,5^{\circ}\text{C}$) → алифатико-нафтенно-ароматического ($T_{пл}=56,5^{\circ}\text{C}$) реагентов, что влияет на эффективность применения как тепловых методов удаления парафиновых отложений, так и растворителей. На основе изменения температур плавления парафина из различных реагентов разработан способ оценки эффективности растворителей АСПО парафинового типа – патент РФ № 2542017.

3. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии оценена доля кристаллической фазы в парафине марки В2 и парафинов в составе АСПО, растворенных в углеводородных системах различной химической природы. Степень кристалличности парафина марки В2 и парафинов в АСПО зависит от степени алифатичности растворителя и увеличивается в ряду алифатико-нафтенно-ароматические (6,15 и 4,7% для парафина марки В2 в композициях на основе $n\text{-C}_{11}$ и газового конденсата, соответственно, и для парафинов в составе АСПО эти значения составляют 0,9 и 0,3%) → алифатико-ароматические (6,8 и 5,8% для парафина марки В2 в композициях на основе $n\text{-C}_{11}$ и газового конденсата, соответственно, и для парафинов в АСПО 0,95 и

0,5%)→алифатические растворители (7,3 и 11,6% для парафина марки В2 в n -C₁₁ и газовом конденсате, соответственно, и для парафинов в АСПО 1,5 и 1,8%). В свою очередь, выявлена зависимость температуры плавления парафина марки В2 и парафинов в составе АСПО от их степени кристалличности. Температуры плавления парафинов увеличиваются в ряду: алифатико-ароматический ($T_{пл}=7,1$ и $8,6^{\circ}\text{C}$ для парафина марки В2 в композициях на основе n -C₁₁ и газового конденсата, соответственно, и парафинов в АСПО $T_{пл}=5,1$ и $7,3^{\circ}\text{C}$) →алифатический ($T_{пл}=8,1$ и $10,7^{\circ}\text{C}$ для парафина марки В2 в n -C₁₁ и газовом конденсате, соответственно, и для парафинов в АСПО $T_{пл}=7,1$ и $9,3^{\circ}\text{C}$)→алифатико-нафтеново-ароматический растворитель ($T_{пл}=9,8$ и $15,6^{\circ}\text{C}$ для парафина марки В2 в композициях на основе n -C₁₁ и газового конденсата, соответственно, и парафинов в АСПО $T_{пл}=7,5$ и $10,4^{\circ}\text{C}$). Полученные по данным ДСК - анализа кривые температурных зависимостей количества кристаллической фазы парафина, выпавшего из различных реагентов, могут быть рекомендованы для оценки эффективности растворителей при разных температурах.

4. Как показал весь комплекс экспериментальных работ, для удаления парафинистых АСПО при низких температурах наиболее эффективными будут алифатико-ароматические растворители. Предложен эффективный растворитель для удаления АСПО на Иреляхском НГКМ, представляющий собой композицию на основе газового конденсата, добываемого на месторождении, с ароматической присадкой в количестве 0,5 % мас.

5. Уравнение Аврами – Ерофеева – Колмогорова применимо для расчета кинетических параметров фазовых переходов гидратов в эмульсиях АСПО. Кристаллизация гидратсодержащей фазы в объемной воде протекает на порядок быстрее по сравнению с кристаллизацией в эмульсиях АСПО: константы скоростей кристаллизации в объемной воде и в эмульсиях АСПО, соответственно составляют 3,4 и 0,04 – 0,32 мин⁻¹. Механизм кристаллизации гидратсодержащих фаз в эмульсиях, независимо от содержания воды, протекает в кинетической области ($n=2,1 - 2,8$), т.е. рост гидрата направлен вглубь диспергированных капель воды, а в объемной воде гидрат образуется на поверхности контакта фаз «газ–вода» ($n=1,5$). По сравнению с гидратами, синтезированными в дистиллированной воде, гидраты в эмульсиях АСПО разлагаются в 2,7 раза медленнее, что говорит об их устойчивости к разрушению. Процесс разложения гидратов в эмульсиях АСПО характеризуется более высокими значениями показателя n (4,3-4,6) по сравнению с плавлением гидратов в объемной воде ($n=2,0$), что говорит о сложном механизме разложения гидратов в эмульсиях АСПО.

6. Гидратообразование в эмульсиях АСПО протекает с высокой степенью превращения воды в гидрат и изменяется от 49 – 82% для гидратов, синтезированных в калориметрической ячейке ДСК, и от 34 - 98% для гидратов в ячейках высокого давления, против 3 и 18% гидратообразования в объемной воде, соответственно. Степень превращения воды в гидрат в эмульсиях АСПО зависит от содержания воды: чем меньше количество водной фазы в эмульсии, тем больше площадь удельной поверхности диспергированных капель воды, тем выше степень превращения воды в гидрат. Между удельной поверхностью капель воды и газосодержанием образцов установлена линейная зависимость.

7. Равновесные условия образования гидратов природного газа в эмульсиях АСПО смещены в область высоких давлений и низких температур по сравнению этим процессом в дистиллированной воде. Существует риск возникновения гидратов в АСПО на нефтяных месторождениях Непско-Ботуобинской антеклизы при обводненности АСПО от 20 до 80% мас.

8. Данные о влиянии химической природы растворителя на процессы кристаллизации и плавления парафинов в составе АСПО, а также изученные закономерности и особенности кинетики растворения АСПО в различных углеводородных системах являются научной основой для оценки эффективности растворителей, применяющихся для удаления АСПО, что подтверждено успешным внедрением и использованием разработанных алифатико-ароматических растворителей для удаления парафинистых АСПО в скважинах, расположенных в зоне влияния многолетнемерзлых пород. Результаты определения термобарических условий и кинетики образования/разложения гидратов природного газа, синтезированных в эмульсиях АСПО разной степени обводненности, могут быть использованы для принятия технологических решений при освоении нефтяных месторождений арктической зоны.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в ведущих рецензируемых журналах:

1. Иванова, И.К. Использование газового конденсата для борьбы с органическими отложениями в условиях аномально низких пластовых температур / И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц // Нефтяное хозяйство. - 2009. - №12. – С.99 - 101.
2. Иванова, И.К. Состав и концентрация композиционных присадок к гексану для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) Иреляхского месторождения РС(Я) / И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц, А.А. Рыкунов // Наука и образование. - 2009. - №1(53). - С.55-59.

3. Иванова, И.К. Изучение эффективности применения газового конденсата для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений на Иреляхском ГНМ РС(Я) / И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц // Нефтегазовое дело. - 2009. – Т.7. - №1. - С.141-144.
4. Иванова, И.К. Изучение процесса растворения асфальтосмолопарафиновых отложений с позиций формальной кинетики / И.К. Иванова, А.А. Рыкунов // Нефтяное хозяйство. - 2010. - №11. - С. 108 – 110.
5. Иванова, И.К. Кинетические параметры процесса растворения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в некоторых углеводородных растворителях / И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц // Химия в интересах устойчивого развития. - 2010. – Т.18.– №6. - С.735 – 739.
6. Иванова, И.К. Новый подход для оценки эффективности растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) / И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц // Нефтепромысловое дело. - 2011. – №1. - С.24-28.
7. Иванова, И.К. Применение уравнения Ерофеева-Колмогорова для описания кинетики растворения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) / И.К. Иванова, А.А. Рыкунов, Е.Ю. Шиц // Руды и металлы, 2011. - №3-4. - С. 73 – 74.
8. Иванова, И.К. Формально-кинетический подход для оценки эффективности углеводородных растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений / И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц // Естественные и технические науки. - 2011. - №6. – С. 79 – 82.
9. Иванова, И.К. Кинетические исследования процесса растворения асфальтосмолопарафиновых отложений в гексане и композициях на его основе / И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц // Нефтяное хозяйство. - 2012. - №10 – С. 118 – 120.
10. Иванова, И.К. Выбор потенциально эффективных растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений на основе кинетических параметров их растворения / И.К. Иванова, Л.П. Калачева, Е.Ю. Шиц // Журнал прикладной химии. - 2014. - Т. 87. – №4.- С. 429 – 432.
11. Иванова, И.К. Синтез и фазовые превращения гидратов природного газа Средневилюйского месторождения / И.К. Иванова, М.Е. Семенов, И.И. Рожин // Журнал прикладной химии. - 2014. – Т. 87.- №8. - С. 1111-1116.
12. Иванова, И.К. Сравнение кинетических параметров растворения в различных углеводородах нефтяных парафинов и промысловых асфальтосмолопарафиновых отложений парафинового типа / И.К. Иванова // Фундаментальные исследования. - 2014. - №11. – С.1028-1031.
13. Иванова, И.К. Исследование фазовых переходов гидратов природного газа Средневилюйского месторождения / И.К. Иванова, М.Е. Семенов, И.И. Рожин // Научное

обозрение, 2014. – №10. – С. 21 - 26.

14. Иванова, И.К. Исследование процессов образования и разложения гидратов природного газа в системах промысловые асфальтосмолопарафиновые отложения/вода / И.К. Иванова, М.Е. Семенов, В.В. Корякина, Е.Ю. Шиц, И.И. Рожин // Журнал прикладной химии. - 2015. - Т. 88.-№ 6. - С. 870-878.

15. Иванова, И.К. Исследование фазовых переходов нефтяных парафинов в углеводородных растворителях различной химической природы / И.К. Иванова, В.В. Корякина, М.Е. Семенов // Журнал прикладной химии. - 2015. - Т. 88. - № 8.- С. 1208-1216.

16. Ivanova, I.K. Calorimetric studies of formation/decomposition processes of natural gas hydrates in paraffin oil/water emulsions / I.K. Ivanova, M.E. Semenov, V.V. Koryakina, I.I. Rozhin // Acta Chemica Iasi. - 2016. – V.24. - №2. - P. 139-157.

17. Ivanova, I. K. Kinetics of cristallization and melting of hydrate - paraffins and prediction of their formation in oil wells of Nepa-Botuobian antecline (Eastern Siberia) / I.K. Ivanova, V.V. Koryakina, M.E. Semenov, I.I. Rozhin // Russian Journal of Earth Sciences. - 2017. - V. 17. - №5. —URL: <http://elpub.wdcb.ru/journals/rjes/v17/2017ES000611/2017ES000611.pdf>

18. Ivanova, I.K. Morphology and kinetics of petroleum wax dissolution in hydrocarbon systems / I.K. Ivanova, A.A. Diakonov, M.E. Semenov, V.V. Koryakina // Periodico tche quimica. - 2018. - V.15. - №.30. – P. 571-578.

19. Ivanova, I.K. Peculiarities of hydrate formation in “natural gas/asphalteneresin-paraffin deposits/water” systems / I.K. Ivanova, M.Ye. Semenov, V.V. Koryakina // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. - V. 193. - 2018. - No. 012025. - DOI:10.1088/1755-1315/193/1/012025

Патенты РФ:

1. Иванова, И.К. Способ определения и оценки эффективности растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений / И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц, Л.П. Калачева // Патент №2520954. – Выдан 27.06.2014.

2. Иванова, И.К. Способ оценки и подбора эффективных растворителей отложений парафинового типа / И.К. Иванова, М.Е. Семенов // Патент №2542017. – Выдан 20.02.2015.

Статьи, опубликованные в других изданиях:

1. Иванова, И.К. Кинетические исследования модельных процессов растворения отложений парафина в бинарной системе – гексан – бензол в интервале температур от 10 до 60°C / И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц // Вестник НГУ. Серия: Математика, механика, информатика. - 2012.- Т. 12 - №4. - С. 60 – 63.

2. Иванова И.К. Определение термобарических условий образования гидратов природного газа в эмульсиях асфальтосмолопарафиновых отложений / И.К. Иванова, М.Е. Семенов, Ю.Э. Шилова, А.С. Портнягин // *Фундаментальные исследования*. - 2015. - №2–Ч.23. – С. 5089–5093.
3. Иванова, И.К. Гидраты природного газа в водонефтяных в эмульсиях: синтез и разложение / И.К. Иванова, М.Е. Семенов, В.В. Корякина, А.Ф. Федорова, И.И. Рожин // *Фундаментальные исследования*. - 2016. - № 10. – Ч.2. - С. 285-290.
4. Иванова, И.К. Исследование процесса гидратообразования в эмульсиях асфальтосмолопарафиновых отложений методом ДСК / Иванова И.К., Корякина В.В., Семенов М.Е. // *Фундаментальные исследования*. - 2018. - №11-2. – С. 143-149.
5. Иванова, И.К. Использование кинетических критериев процесса растворения тяжелых нефтяных отложений в различных реагентах для оценки их эффективности / И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц // *Научное творчество молодежи: Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции (15-16 апреля 2010 г.)*. - Томск: Изд-во Том.ун-та, 2010. – Ч.1. –С.212-214.
6. Иванова, И.К. Изучение растворимости асфальтосмолопарафиновых отложений (тип ПЗ) в композиционных растворителях на основе гексана / И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц // Тезисы докладов XI международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» и VI конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения), конференция посвящена 80-летию со дня рождения члена-корреспондента РАН Крестова Г.А. (10-14 октября 2011 г.).- Иваново: Изд-во ИХР РАН, 2011. – С. 212 – 213.
7. Иванова, И.К. Температура плавления парафинов, подвергнутых обработке различными углеводородными растворителями / И.К. Иванова, М.Е. Семенов, Е.Ю. Шиц // Тезисы докладов VII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново, 25-28 сентября 2012 г.). - Иваново: ОАО «Изд-во «Иваново»», 2012. - С. 157-158.
8. Иванова, И.К. Подбор состава и оптимальных концентраций ароматических присадок в растворителях тяжелых нефтяных отложений / И.К. Иванова // *Химия: образование, наука, технология. Сборник трудов всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы. Якутск, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, 25-27 ноября 2013 г. / под ред. Проф. А.А. Охлопковой. – Электрон. Текст. Дан. (1 файл 8,2 Мб). – Киров: МЦНИП, 2014. – 572 с. – 1 электрон. Опт. Диск (CD-ROM). – ISBN 978-5-00090-016-1. – С. 498 -501.*
9. Ivanova, I.K. Natural gas hydrate formation in the presence of surfactants/ I.K. Ivanova, M.E. Semenov, I.I. Rozhin // *Book of abstracts of International conference «Molecular*

complexity in modern chemistry MCMC-2014» (Moscow, 13-19 September 2014). – М.: ND Zelinsky Institute of organic chemistry RAS edition, 2014. – P. 164.

10. Иванова, И.К. Исследование процессов кристаллизации/плавления нефтяного парафина в системах на основе *n*-ундекана / И.К. Иванова, В.В. Корякина, М.Е. Семенов // X Всероссийская школа - конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения): тезисы докладов. – Иваново: ГУП Ивановской области «Ивановский издательский дом», 2015. – С. 54–55.

11. Иванова, И.К. Использование метода ДСК для изучения процессов образования/разложения гидратов природных газов /И.К. Иванова, М.Е. Семенов // Сборник докладов и каталог шестой нефтегазовой конференции «Экобезопасность – 2015». – М.: ООО «Интехэко», 2015. – С.13–15.

12. Ivanova, Izabella K. DSC investigations of hydrate formation P, T - area in systems «commercial asphaltene-resin-paraffin deposits + water» / Izabella K. Ivanova, Vladilina V. Koryakina, Matvey E. Semenov // Book of abstracts of 1-st Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 6-th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference (Budapest, 6-9June 2017). - Budapest: Akadémiai Kiadó, 2017. – P. 166-167.

13. Иванова, И.К. Калориметрические исследования гидратообразования природного газа в различных системах / И.К. Иванова, М.Е. Семенов, В.В. Корякина // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России: материалы VII Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 60-летию Института геологии алмаза и благородных металлов Сибирского отделения РАН, 5-7 апреля 2017 г. Том II. – Якутск: Издательский дом СВФУ, 2017. – С. 118-123.

14. Иванова, И.К. Кинетика образования гидратов природного газа в эмульсиях нефтяных дисперсных систем / И.К. Иванова, В.В. Корякина, М.Е. Семенов. // Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2017», 23 мая 2017 г. – Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2017. – С. 59-60.

15. Иванова, И.К. Изучение процесса образования гидратов природного газа в эмульсиях отложений парафина / И.К. Иванова, В.В. Корякина, М.Е. Семенов // Тезисы докладов Международных конференций «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций» 1 - 5 октября 2018 года, Томск, Россия. – Томск: Издательский Дом ТГУ, 2018. –С. 752.

16. Иванова, И.К. Исследование процессов растворения парафиновых отложений при низких температурах / И.К. Иванова, В.В. Корякина, М.Е. Семенов // Труды VIII

Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата: Том 2. – Якутск: Цумори Пресс, 2018. – С. 154-160.

17. Иванова, И.К. Зависимость степени кристалличности парафиновых систем от состава растворителя / И.К. Иванова, М.Е. Семенов // Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки органического сырья в условиях холодного климата: сборник трудов II Всероссийской конференции (г. Якутск, 9-11 сентября 2019 г.). – Киров: Изд-во МЦИТО, 2019. – С. 108-112.